

EMERSON JOUCOSKI

***ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS
POR MOLÉCULAS DE NF_3 E SnY_4 ($Y=Cl, Br, I$)***

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega

CURITIBA
2002

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

PARECER

Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado do estudante **Emerson Joucoski**, são de parecer favorável e consideram aprovada a redação final da Dissertação de Mestrado cujo título é **Espalhamento Elástico de Elétrons por Moléculas de NF₃ e SnY₄ (Y=Cl, Br, I)**.

Curitiba, 14 de Maio de 2002

Prof. Márcio Henrique Franco Bettega
(Orientador Presidente)
(UFPR)

Márcio H. F. Bettega

Prof. Milton Massumi Fujimoto
(UFPR)

Milton Massumi Fujimoto

Prof. Luiz Guimarães Ferreira
(UNICAMP)

Luiz Guimarães Ferreira



Um dos jogadores colocou a bola sobre a mesa e acertou-a com o taco. Enquanto observava bola rolar, o Sr. Tompkins notou, com grande surpresa, que a bola começou a “espalhar-se”. Ao menos era esta a única expressão que pôde achar para o estranho comportamento da bola, que, enquanto atravessava o feltro verde, parecia tornar-se cada vez mais difusa, perdendo a definição de suas bordas. Parecia não haver apenas uma bola rolando pela mesa, mas antes muitas delas, todas interpenetrando-se parcialmente. O Sr. Tompkins já havia observado fenômenos análogos antes, mas hoje ele não havia bebido uma gota de uísque sequer e não podia entender por que aquilo estava acontecendo.

George Gamow, *O Sr. Tompkins no País das Maravilhas*.

Agradecimentos

- Ao Professor e Orientador Márcio Henrique Franco Bettega pela orientação neste trabalho, pela paciência e compreensão, por sua sabedoria e pela ética profissional que me servem como modelo. Eu o tenho com grande respeito e admiração.
- Aos meus pais Elias e Noeli Joucoski pelo apoio incondicional nos momentos difíceis de dúvidas e incertezas, por acreditarem em mim sempre. Por me mostrarem que a vida nos trás dificuldades que devem ser vencidas e que servem de lição para os momentos difíceis. Amo vocês.
- A Patrícia pelo apoio do início ao fim desta longa jornada, em todos os momentos alegres e difíceis, por suas palavras de motivação que foram fundamentais para que eu pensasse no nosso futuro. Que a porta que me foi aberta seja sempre também a mesma porta que abriu para você. Um obrigado muito especial.
- Ao Professor Milton Massumi Fujimoto pela ajuda na elucidação de assuntos importantes para a tese.
- Aos meus colegas da graduação e pós-graduação da UFPR pela ajuda em conversas que me motivaram a dar o próximo passo. Pelos momentos juntos em que pudemos compartilhar nossas dificuldades e alegrias.
- Ao Professor Carlos M. de Carvalho pelo suporte computacional no Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.
- Ao CENAPAD - Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho de Campinas pela ajuda computacional.
- A Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Paraná pela ajuda financeira na aquisição de recursos computacionais.
- Ao CNPQ pela ajuda financeira para obtenção de recursos computacionais.

- A todos que direta ou indiretamente contribuíram para que eu terminasse este trabalho e desse mais um passo na vida em busca de desvendar os mistérios da natureza. Para aprender um pouco mais sobre Deus.

Resumo

Apresentamos os resultados dos cálculos das seções de choque integral elástica, de transferência de momento e das seções de choque diferenciais obtidos com o emprego do método multicanal de Schwinger com pseudopotenciais (SMC-PP) na aproximação estático-troca (ET) para a colisão de elétrons por moléculas de trifluoreto de nitrogênio (NF_3) e SnY_4 ($\text{Y}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Comparamos, para o NF_3 , os nossos resultados com os resultados experimentais de Boesten *et al.* [1] e com os resultados teóricos de Rescigno [2], obtidos pelo método variacional de Kohn. Realizamos também para a molécula de NF_3 , que pertence ao grupo de simetria C_{3v} , os cálculos das seções de choque para as simetrias E, A_1 e A_2 . Para esta molécula realizamos também estes cálculos com a inclusão do efeito de polarização (ETP) e comparamos os nossos resultados com os resultados de Boesten *et al.* e de Rescigno. O aprisionamento do elétron incidente do contínuo pelo orbital degenerado E é um fator que possibilita a dissociação da molécula no sentido da ligação N-F. Os cálculos teóricos de Rescigno não se aprofundaram na determinação de qual simetria do grupo C_{3v} pertence esta ressonância de forma. Para o NF_3 nossos resultados indicam que a ressonância de forma pertencente a simetria E é a responsável por esta dissociação por captura de elétrons, para a produção dos íons predominantes F^- , pertence a simetria do tipo E. Apresentamos também o estudo para o espalhamento elástico de elétrons pelas moléculas de SnY_4 ($\text{Y}=\text{Br}, \text{I}, \text{Cl}$), para energias entre 5 eV e 40 eV. As seções de choque foram obtidas com o método multicanal de Schwinger com pseudopotenciais na aproximação estático-troca (ET) para os núcleos fixos. Fizemos um estudo comparativo das seções de choque das moléculas XY_4 ($\text{X}=\text{C}, \text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}$; $\text{Y}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), utilizando para isso alguns resultados obtidos da literatura. Algumas semelhanças foram encontradas nas seções de choque integrais destas moléculas após feita a decomposição por simetrias de acordo com o grupo de simetria T_d .

Abstract

We present results of calculations of integral cross sections, differential cross sections and momentum transfer cross sections for elastic scattering of low-energy electrons by NF_3 and SnY_4 ($\text{Y}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) molecules. Our calculations were performed with the Schwinger multichannel method with pseudopotentials at the fixed-nuclei static-exchange approximation. For e^- - NF_3 collisions we have compared our results with the experimental results of Boesten *et al.* and with the theoretical results of Rescigno, obtained with the complex Kohn variational method, and found in general good agreement. We have also obtained the symmetry decomposition for the NF_3 integral cross section according to the C_{3v} group, for the A_1 , E , and A_2 representations. We have found two independent shape resonances for NF_3 : one for the A_1 representation and the other for the E representation. We have also found that the NF_3 molecule dissociates through electron attachment along the N-F bond. The shape resonance for the E representation is responsible for this dissociation that produces mainly F^- ions. In order to improve the position of the shape resonances, we have also included polarization effects in the e^- - NF_3 collision cross sections calculations and compared our results with those of Boesten *et al.* and Rescigno. We also present results of our study on electron scattering by SnY_4 ($\text{Y}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) molecules. We have covered the energy range from 5 eV up to 40 eV. We have carried out a comparative study of the cross sections of the XY_4 ($\text{X}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{Y}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) molecules, using for this purpose some previous published results. We have obtained the symmetry decomposition of the integral cross section according to the T_d group for each one of the above molecules. Our results show that the cross section for a given representation of the T_d group presents the same pattern for all studied carbon, silicon, germanium, and tin tetrahalides.

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Teoria Geral de Espalhamento	5
2.1	Canais de Espalhamento e Seções de Choque	7
2.2	Espalhamento por Um Potencial	10
2.3	Unidades Atômicas	15
2.4	Espalhamento de Elétrons por Moléculas	16
3	Descrição do Alvo	19
3.1	Hartree-Fock	20
3.2	As Equações de Hartree-Fock-Roothaan	23
4	O Método Multicanal de Schwinger (SMC)	25
4.1	Equação Integral de Lippmann-Schwinger	26
4.2	O Princípio Variacional de Schwinger (PVS)	29
4.3	O Método Multicanal de Schwinger	30
4.4	Pseudopotenciais	37
4.5	Dissociação por Captura de Elétron	40
4.6	Aproximação Estático-Troca	41

4.7	Polarização	42
4.8	Mudança do Referencial da Molécula para o Referencial do Laboratório	44
5	Molécula NF_3	48
5.1	Procedimentos de Computação	50
5.2	Resultados	52
5.3	Discussão	58
5.4	Polarização	65
5.4.1	Procedimentos de Computação	66
5.4.2	Resultados	71
5.5	Conclusões	74
6	Moléculas XY_4 ($\text{X} = \text{C, Si, Ge, Sn}$; $\text{Y} = \text{Cl, Br, I}$)	75
6.1	Procedimentos de Computação	77
6.2	Resultados e Discussão	80
6.3	Sumário	98
7	Conclusões e Perspectivas Futuras	99

Lista de Figuras

2.1	Representação de espalhamento para canal <i>aberto</i> onde a excitação (real) valida as leis de conservação da energia, e para o canal <i>fechado</i> onde a excitação (virtual) não valida as leis de conservação para a energia. Por excitação real denominamos aquela onde parte da energia da partícula incidente é cedida ao alvo para que ocorra a excitação. Excitação virtual ocorre sem que energia alguma da partícula incidente seja cedida ao alvo. Esta excitação virtual ocorre devido a presença da partícula incidente.	8
2.2	Representação do processo de colisão para uma partícula com momento incidente \vec{k}_i e espalhado com momento \vec{k}_f na direção do detector que está longe da região de influência do alvo.	11
2.3	Sistema de coordenadas no referencial de laboratório para a colisão partícula-alvo. Partícula com incidência de momento \vec{k}_i na direção z e espalhada com momento \vec{k}_f . Detector colocado na região do ângulo sólido $r^2 d\Omega$	12
2.4	Potencial Efetivo: a linha pontilhada corresponde ao poço de potencial quadrado do alvo ($-U_0$), a linha tracejada a barreira de potencial centrífugo devido ao momento angular ℓ da partícula incidente e a linha sólida corresponde ao poço de potencial (efetivo) criado.	15

- 4.1 Linha tracejada: “todos” os elétrons; Linha cheia: pseudopotencial; Linha de pontos (vertical): delimitação do raio de caroço (R_c). Comparação da função de onda entre um orbital 4s sem e com o uso dos pseudopotenciais para o átomo de Kriptônio. A partir de um certo “raio de caroço” (R_c) a pseudofunção de onda é igual a função de onda real. Os nós, difíceis de serem construídos pela função que descreve o orbital, agora não mais aparecem. 38
- 4.2 Linha tracejada: “todos” os elétrons; Linha cheia: pseudopotencial; Linha de pontos (vertical): delimitação do raio de caroço (R_c). Comparação da densidade de carga entre um orbital 4s sem e com o uso dos pseudopotenciais para o átomo de Kriptônio. A partir de um certo “raio de caroço” (R_c) a densidade de carga da pseudofunção de onda é igual a densidade de carga para a função de onda real. 39
- 4.3 Rotações de Euler realizadas do referencial da molécula (X, Y, Z) para o referencial do laboratório (X', Y', Z') O vetor \vec{k}_i apresentado na figura mostra a direção de incidência do elétron do contínuo já rotacionado. 45
- 5.1 NF_3 - Representação espacial - Grupo C_{3v} . A base da molécula é composta por átomos de Flúor que formam um triângulo equilátero. . 49
- 5.2 NF_3 - Seção de choque integral (SCI) estático-troca (ET). Linha cheia: soma das SCI por simetria; Linha de pontos próximos: simetria A_1 ; Linha de pontos: simetria A_2 ; Linha tracejada: simetria E_x ; Linha traço-ponto: simetria E_y ; Asterisco: dados experimentais de Boesten *et al.* [1]. Gráfico (a): picos espúrios (usando funções do tipo- d combinadas com função do tipo- s); Gráfico (b): picos espúrios menos intensos (sem funções do tipo- d combinadas); Gráfico (c): sem picos espúrios (sem funções do tipo- d combinadas e retiradas configurações que produziam picos espúrios). 53

- 5.3 NF_3 - Seção de choque diferencial (SCD) para colisão elástica elétron- NF_3 para as energias de impacto do elétron de 4, 5, 7 e 8 eV. Linha cheia: seção de choque diferencial estático-troca; Pontos: seção de choque diferencial estático-troca com polarização; Asterisco: dados experimentais obtidos por Boesten *et al.* [1]. 55
- 5.4 NF_3 - Seção de choque diferencial (SCD) para colisão elástica elétron- NF_3 para as energias de impacto do elétron de 10, 15, 20 e 25 eV. Linha cheia: seção de choque diferencial estático-troca; Pontos: seção de choque diferencial estático-troca com polarização; Asterisco: dados experimentais obtidos por Boesten *et al.* [1]. 56
- 5.5 NF_3 - Seção de choque diferencial (SCD) para colisão elástica elétron- NF_3 para as energias de impacto do elétron de 30 e 50 eV. Linha cheia: seção de choque diferencial estático-troca; Asterisco: dados experimentais obtidos por Boesten *et al.* [1]. 57
- 5.6 NF_3 - Seção de choque de transferência de momento (SCTM) estático-troca (ET) para colisão elástica elétron- NF_3 . Linha cheia: estático-troca; Linha pontilhada: resultado dos cálculos teóricos feitos por Rescigno [2]; Asterisco: dados experimentais obtidos por Boesten *et al.* [1]. 59
- 5.7 NF_3 - Simetria E - Vista frontal pelo plano yz das “equifunções” de onda dos orbitais moleculares das ligações N-F (posição $x = 0$ e eixo x saindo do plano da página - ver figura 5.1). As ligações N-F superiores não estão no plano yz . Linhas cheias: equifunções de onda positivas no plano de corte yz . Linhas pontilhadas: “equifunções” de onda negativas no plano de corte yz . Na direção da ligação N-F as “equifunções” de onda contidas no plano yz *apresentam* simetria que pode ocasionar uma região de dissociação para a molécula - esta se situa próximo ao ponto médio da ligação N-F contida no plano yz (posição da ressonância). 61

- 5.8 NF_3 - Simetria A_1 - Vista frontal pelo plano yz das “equifunções” de onda dos orbitais moleculares das ligações N–F (posição $x = 0$ e eixo x saindo do plano da página - ver figura 5.1). As ligações N–F superiores não estão no plano yz . Linhas cheias: “equifunções” de onda positivas no plano de corte yz . Linhas pontilhadas: “equifunções” de onda negativas no plano de corte yz . Na direção da ligação N–F as “equifunções” de onda contidas no plano yz *não apresentam* uma simetria que poderia ocasionar uma região de dissociação para a molécula. 62
- 5.9 NF_3 - Soma das Autofases (equivalente ao deslocamento de fase) para as simetrias E e A_1 . Linha tracejada: simetria E. Linha pontilhada: simetria A_1 . Nota-se a variação de π nestas autofases que é um comportamento típico de ressonâncias de forma. 63
- 5.10 NF_3 - Seção de choque integral estático-troca (SCI-ET) para colisão elástica elétron- NF_3 . Linha cheia: SCI-ET resultados de nossos cálculos. Asterisco: SCI experimental. Losangos: SCI experimental normalizada. Os pontos experimentais estão normalizados para nossa energia de impacto do elétron a 20 eV. 65
- 5.11 Representação dos efeitos de polarização e superpolarização para a energia total da colisão elástica elétron-alvo: $E(N + 1)$ *ET* (*Ânion*): Colisão elétron alvo na aproximação estático-troca (ET); $E(N + 1)$ *ETP*: Colisão elétron alvo com inclusão do efeito de polarização na aproximação estático-troca (ETP); $E(N + 1)$ *ETP Supercorrelação*: Colisão elétron alvo com excesso na inclusão do efeito de polarização na aproximação estático-troca (ETP); $E(N)$ *Estado Fundamental HF*: Estado fundamental do alvo de N elétrons; $E(N + 1)$ *Estado Ligado* (*Ânion*): Estado ligado para o elétron do contínuo mais o alvo. 68

- 5.12 Gráfico (a): Seção de choque de transferência de momento na aproximação estático-troca para colisão elástica elétron-NF₃. Gráfico (b): Seção de choque integral na aproximação estático-troca para colisão elástica elétron-NF₃. Comparando bases $6s5p1d$ e $6s5p2d$. Linha cheia: $6s5p1d$. Linha pontilhada: $6s5p2d$. Asterisco: dados experimentais de Boesten *et al.* [1]. 70
- 5.13 Gráfico (a) Seção de choque integral por simetrias E e A₁ para colisão elástica elétron-NF₃ e Gráfico (b) Seção de choque integral total para aproximações estático-troca (ET) estático-troca com polarização (ETP) para colisão elástica elétron-NF₃. Gráfico (a): Linha cheia: simetria A₁ ET; Linha pontilhada: simetria A₁ ETP; Linha traço longo: simetria E ET; Linha traço-ponto: simetria E ETP. Gráfico (b): Linha traço-ponto-ponto: soma das simetrias ET. Linha traço curto: soma das simetrias ETP. 72
- 5.14 NF₃ - Seção de choque de transferência de momento nas aproximações estático-troca (ET) e estático-troca com polarização (ETP) para colisão elástica elétron-NF₃. Linha cheia: ET usando método Scwhinger (SMC). Linha tracejada: ET obtido por Rescigno [2]. Linha traço-ponto: ETP obtido por Rescigno [2]. Linha pontilhada: ETP usando método Scwhinger (SMC). Asterisco: dados experimentais de Boesten *et al.* [1]. 73
- 6.1 Representação Espacial do XY₄ - Simetria T_d. 76

- 6.2 Comparações entre as seções de choque integrais com o uso dos pseudopotenciais HW, SBKJC, HW MP2 e SBKJC MP2 para as moléculas SnCl_4 , SnBr_4 e SnI_4 com geometrias otimizadas para a colisão elástica elétron- SnY_4 ($Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Gráfico SnCl_4 (a): Linha cheia: valor experimental de 2,280 Å; Linha tracejada: resultado com o uso do pseudopotencial HW (2,288 Å); Linha pontilhada: resultado com o uso do pseudopotencial SBKJC (2,275 Å). Gráfico SnBr_4 (b): Linha cheia: resultado com o uso do pseudopotencial SBKJC HF (2,446 Å); Linha tracejada: resultado com o uso do pseudopotencial HW MP2 (2,478 Å); Linha pontilhada: resultado com o uso do pseudopotencial SBKJC MP2 (2,464 Å). Gráfico SnI_4 (c): Linha cheia: resultado com o uso do pseudopotencial HF (2,679 Å); Linha tracejada: resultado com o uso do pseudopotencial HW (2,695 Å); Linha pontilhada: resultado com o uso do pseudopotencial SBKJC MP2 (2,688 Å). 81
- 6.3 Comparação entre as moléculas SnCl_4 , SnBr_4 e SnI_4 para a seção de choque de transferência de momento para colisão elástica elétron- SnY_4 ($Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). SnCl_4 : Geometria experimental otimizada. SnBr_4 e SnI_4 : Geometria otimizada com pseudopotenciais SBKJC. Linha cheia: SnCl_4 ; Linha tracejada: SnBr_4 ; Linha pontilhada: SnI_4 84
- 6.4 Seções de choque diferencial para colisão elástica elétron- SnY_4 ($Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) para as energias de impacto do elétron de 10 eV (a), 15 eV (b), 20 eV (c) e 30 eV (d). Linha cheia: SnCl_4 ; Linha pontilhada: SnBr_4 ; Linha tracejada: SnI_4 85

- 6.5 Seção de choque integral para colisão elástica do elétron sobre as moléculas XY_4 ($X = C, Si, Ge, Sn$; $Y = Cl, Br, I$) - Átomo X fixo. Gráfico (a): Linha cheia: CCl_4 ; Linha tracejada: CBr_4 ; Linha pontilhada: Cl_4 . Gráfico (b): Linha cheia: $GeCl_4$; Linha tracejada: $GeBr_4$; Linha pontilhada: GeI_4 . Gráfico (c): Linha cheia: $SiCl_4$; Linha tracejada: $SiBr_4$; Linha pontilhada: SiI_4 . Gráfico (d): Linha cheia: $SnCl_4$; Linha tracejada: $SnBr_4$; Linha pontilhada: SnI_4 . Picos de ressonância próximos a 7,5 eV. 87
- 6.6 Decomposição por simetrias A_1, E, T_1 e T_2 das seções de choque integral do grupo T_d para a colisão elástica elétron- CY_4 - gráficos (a), (b) e (c) - e para a colisão elástica elétron- SiY_4 ($Y = Cl, Br, I$) - gráficos (d), (e) e (f). Linha cheia: simetria A_1 ; Linha tracejada: simetria E ; Linha pontilhada: simetria T_1 ; Linha traço-ponto-ponto: simetria T_2 88
- 6.7 Decomposição por simetrias A_1, E, T_1 e T_2 das seções de choque integral do grupo T_d para a colisão elástica elétron- GeY_4 - gráficos (a), (b) e (c) - e para a colisão elástica elétron- SnY_4 ($Y = Cl, Br, I$) - gráficos (d), (e) e (f). Linha cheia: simetria A_1 ; Linha tracejada: simetria E ; Linha pontilhada: simetria T_1 ; Linha traço-ponto-ponto: simetria T_2 90
- 6.8 Seções de choque diferencial para colisão elástica elétron- CY_4 ($Y = Cl, Br, I$) para as energias de impacto do elétron de 10 eV (a), 15 eV (b), 20 eV (c) e 30 eV (d). Linha cheia: CCl_4 ; Linha pontilhada: CBr_4 ; Linha tracejada: Cl_4 91
- 6.9 Seções de choque diferencial para colisão elástica elétron- SiY_4 ($Y = Cl, Br, I$) para as energias de impacto do elétron de 10 eV (a), 15 eV (b), 20 eV (c) e 30 eV (d). Linha cheia: $SiCl_4$; Linha pontilhada: $SiBr_4$; Linha tracejada: SiI_4 92

- 6.10 Seções de choque diferencial para colisão elástica elétron-GeY₄ (Y = Cl, Br, I) para as energias de impacto do elétron de 10 eV (a), 15 eV (b), 20 eV (c) e 30 eV (d). Linha cheia: GeCl₄; Linha pontilhada: GeBr₄; Linha tracejada: GeI₄. 93
- 6.11 Seção de choque integral para colisão elástica elétron-XY₄ (X = C, Si, Ge, Sn; Y = Cl, Br, I) - Átomo Y fixo. Gráfico (a): Linha cheia: CCl₄; Linha tracejada: SiCl₄; Linha pontilhada: GeCl₄; Linha traço-ponto-ponto: SnCl₄. Gráfico (b): Linha cheia: CBr₄; Linha tracejada: SiBr₄; Linha pontilhada: GeBr₄; Linha traço-ponto-ponto: SnBr₄. Gráfico (c): Linha cheia: Cl₄; Linha tracejada: SiI₄; Linha pontilhada: GeI₄; Linha traço-ponto-ponto: SnI₄. 94
- 6.12 Seções de choque diferencial para colisão elástica elétron-XCl₄ (X = C, Si, Ge, Sn) para as energias de impacto do elétron de 10 eV (a), 15 eV (b), 20 eV (c) e 30 eV (d). Linha cheia: CCl₄; Linha tracejada: SiCl₄; Linha pontilhada: GeCl₄; Linha traço-ponto-ponto: SnCl₄. 95
- 6.13 Seções de choque diferencial para colisão elástica elétron-XBr₄ (X = C, Si, Ge, Sn) para as energias de impacto do elétron de 10 eV (a), 15 eV (b), 20 eV (c) e 30 eV (d). Linha cheia: CBr₄; Linha tracejada: SiBr₄; Linha pontilhada: GeBr₄; Linha traço-ponto-ponto: SnBr₄. 96
- 6.14 Seções de choque diferencial para colisão elástica elétron-XI₄ (X = C, Si, Ge, Sn) para as energias de impacto do elétron de 10 eV (a), 15 eV (b), 20 eV (c) e 30 eV (d). Linha cheia: Cl₄; Linha tracejada: SiI₄; Linha pontilhada: GeI₄; Linha traço-ponto-ponto: SnI₄. 97

Capítulo 1

Introdução

Dentre os processos fundamentais que ocorrem nos plasmas frios, podemos citar as colisões dos elétrons com as moléculas do gás. Estas colisões podem dissociar os alvos e produzir fragmentos em forma de íons atômicos, íons moleculares, moléculas estáveis ou novos elétrons. Trataremos das colisões que ocorrem a temperaturas baixas, estas são tipicamente para energias abaixo de 50 eV para o elétron de incidência para sobre o alvo molecular. O produto destas colisões a energias baixas são os chamados plasmas frios. Os elétrons do contínuo que incidem sobre o alvo molecular possuem energias cinéticas maiores que as moléculas alvo ou que os possíveis fragmentos produzidos. O conhecimento teórico mais profundo de como se dá a formação destes fragmentos, que são o resultado das colisões dos elétrons pelas moléculas constituintes do gás, possibilita-nos prever e configurar melhor nossas descargas elétricas a fim de otimizar o processo. Isto, de maneira geral, constitui a grande motivação do presente trabalho: prever e apontar situações para a compreensão do processo de geração de plasmas frios que envolvem a interação (espalhamento) entre o elétron do contínuo e o alvo molecular. Em plasmas frios os espalhamentos dos elétrons do contínuo se processam a poucos elétron-volts, estes elétrons possuem energia abaixo de 50 eV e os alvos são considerados frios (pouco energéticos) em comparação com estes elétrons.

O modelamento de descargas de plasma requer o conhecimento prévio de diferentes dados e alguns destes dados serão calculados neste trabalho. Por exemplo, dados termoquímicos de íons e moléculas neutras bem como seções de choque elástica, inelástica e de ionização, resultantes da colisão de elétrons com moléculas neutras do gás. Além disto estas informações ajudam na compreensão dos processos básicos que ocorrem nos plasmas. Estes assuntos são discutidos nos artigo de Lane e McKoy [3, 4].

O problema de espalhamento então se estabelece pela interação entre o elétron, pertencente ao contínuo - externo a molécula alvo, e o alvo molecular. Esta forma de interação não é descrita de forma clássica por um modelo de colisão entre objetos com massas macroscópicas, mas por uma interação elétrica em que os constituintes possuem além da massa, estruturas internas e spin. Desta forma é necessário descrever o alvo dado por um modelo de potencial efetivo que sofra a influência das partículas incidentes (elétrons, pósitrons, etc.) usando as idéias da mecânica quântica e as suas ferramentas. Para tal a solução da equação de Schrödinger para esta colisão elétron-alvo deve incluir os efeitos quânticos de anti-simetrização e o modelo usado deve descrever a influência da partícula incidente sobre a nuvem eletrônica do alvo (efeito de polarização).

Infelizmente o número de elétrons envolvidos no espalhamento por uma única molécula é de dezenas, e até mesmo de centenas, de elétrons, sendo que estes são acompanhados de seus respectivos núcleos. A fim de obtermos de forma satisfatória a solução deste problema do espalhamento do elétron pelo alvo molecular, fazemos aproximações que visam diminuir o custo analítico e computacional do problema. Fazemos considerações onde os núcleos estão fixos espacialmente, pois estes se movem muito lentamente quando comparados aos movimentos dos elétrons do problema, isto é, o movimento vibracional e rotacional dos núcleos não é levado em conta e conseqüentemente as distâncias internucleares não são modificadas. Se a nuvem eletrônica da molécula alvo não sofrer influência do elétron incidente, isto é, se a molécula permanecer “congelada” então incluiremos somente os efeitos de troca com

o elétron do contínuo (respeitando a indistinguibilidade) mais os efeitos coulombianos diretos que caracterizam a aproximação estático-troca (ET). Se, por outro lado, além destes efeitos a molécula sofrer o efeito da distorção de sua nuvem eletrônica devido a interação dinâmica do elétron do contínuo com a nuvem eletrônica do alvo molecular, estabeleceremos o espalhamento com a aproximação estático-troca com polarização (ETP). No presente estudo teremos a oportunidade de verificar os efeitos estático-troca sem a polarização e com polarização no espalhamento de elétrons pela molécula do trifluoreto de nitrogênio (NF_3).

Como o problema de espalhamento que será abordado, e suas aproximações, já estão evidenciados, precisamos saber de que forma implementamos os cálculos relativos a estes espalhamentos de elétrons por moléculas. Diversos métodos variacionais que descrevem a colisão elétron-alvo tem sido estudados na literatura [3, 5, 6]. Dentre estes usaremos o método Multicanal de Schwinger (SMC) [5] que incorpora além da aproximação estático-troca - usada nos processos de espalhamento - o estudo de moléculas com geometria arbitrária, habilita também a inclusão dos efeitos de polarização e pode levar em conta excitações eletrônicas reais do alvo (espalhamentos inelásticos).

Os cálculos das seções de choque das colisões elétron-molécula demandam cálculos numéricos que envolvem recursos computacionais tais como muita memória, grande espaço em disco e processamento numérico intensivo. O problema se torna ainda mais caro computacionalmente se utilizarmos moléculas constituídas de muitos átomos pesados (e consequentemente muitos elétrons). Para a simplificação destes problemas diversos métodos têm sido usados, entre eles o método SMC com pseudopotenciais (PP). Em nossos cálculos usamos os pseudopotenciais BHS¹[7]. O método SMC, associado aos pseudopotenciais BHS, tem alcançado sucesso na descrição dos cálculos das seções de choque para diversas moléculas [8].

Desta forma realizamos os cálculos das seções de choque integral elástica, diferencial e de transferência de momento no processo de colisão elétron trifluoreto de

¹G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schlüter

nitrogênio e para as moléculas tetra halogenadas XY_4 ($X=C, Si, Ge, Sn$; $Y=Cl, Br, I$).

Para o estudo das seções de choque do trifluoreto de nitrogênio (NF_3) usamos o método Multicanal de Schwinger na aproximação estático-troca e na aproximação estático-troca polarização. Realizamos um estudo comparativo de nossos resultados com os dados presentes na literatura obtidos experimentalmente por Boesten *et al.* [1] e pelo estudo teórico feito por Rescigno [2], no qual foi usado o método variacional de Kohn. Desta forma os resultados das referências [1] e [2] foram comparados com os nossos resultados das seções de choque diferencial (SCD), integral elástica (SCI) e de transferência de momento (SCTM) para o NF_3 para energias de incidência do elétron até 50 eV. Obtivemos, em nossos cálculos das seções de choque decompostas por simetria, ressonâncias de forma para as simetrias E e A_1 do grupo C_{3v} - grupo ao qual pertence esta molécula. A ressonância, segundo Rescigno, é a responsável pela formação dos íons predominantes F^- . Com a inclusão dos efeitos de polarização usando o método Multicanal de Schwinger, conseguimos melhorar a posição do nosso pico de ressonância quando comparado com os cálculos anteriores e que concorda bem com a posição do pico medido experimentalmente. Nossos estudos para o espalhamento $e^- - NF_3$ com a inclusão dos efeitos de polarização ainda não estão concluídos e portanto são parte da continuação do presente trabalho. Apresentaremos, com a inclusão destes efeitos, os resultados obtidos até o momento.

Realizamos os cálculos das seções de choque diferencial (SCD), integral elástica (SCI) e de transferência de momento (SCTM) para as moléculas tetra halogenadas SnY_4 ($Y=Cl, Br, I$) e os resultados são aqui apresentados pela primeira vez. Comparamos estas seções de choque das moléculas de SnY_4 com os dados já disponíveis na literatura para as moléculas XY_4 ($X=C, Si, Ge$; $Y=Cl, Br, I$). Os cálculos referentes às seções de choque para as moléculas CBr_4 , Cl_4 , $GeBr_4$ e GeI_4 foram feitos por M. H. F. Bettega. Obtivemos resultados que apresentam os mesmos padrões das seções de choque para moléculas tetra halogenadas já obtidos na literatura [9, 10, 11].

Capítulo 2

Teoria Geral de Espalhamento

A probabilidade da ocorrência de um evento por unidade de área e por unidade de tempo em relação ao fluxo de partículas que incidiram sobre o alvo é chamado de seção de choque. A seção de choque quântica possui unidade de área e, quando analisada em termos da mecânica clássica, tem a mesma relação dada à seção de choque para um objeto clássico. Esta dependência geométrica é descrita em termos do momento incidente da partícula (\vec{k}_i) e do momento da partícula espalhada (\vec{k}_f), bem como de suas magnitudes $|\vec{k}_i| = k_i$ e $|\vec{k}_f| = k_f$. Na mecânica quântica podemos dizer que esta seção de choque depende das energias envolvidas $E = \hbar^2 k^2 / (2m)$ e esta dependência ocorre porque o alvo comporta-se como um campo de potencial, que afeta, no caso de moléculas, o movimento dos elétrons envolvidos no espalhamento. Definiremos neste capítulo as seções de choque diferencial, total elástica (integral) e a de transferência de momento para situações de espalhamento quântico.

O processo de colisão é descrito por partículas incidindo sobre um alvo. Estas partículas podem ser elétrons, pósitrons, etc. de tal forma que o alvo é definido em termos do potencial que interage com estas partículas. A compreensão dos fenômenos de espalhamento de elétrons por um potencial central $V(r)$ e por um potencial molecular serão descritos, usando a formulação da mecânica quântica. Para tal, analisamos o comportamento assintótico da função de onda da partícula incidente

após a colisão, longe da região de influência de $V(r)$. Desta descrição obtemos a amplitude de espalhamento que é função do ângulo de espalhamento e da energia inicial da partícula que incide sobre o alvo.

Para certos valores de energia do feixe da partícula incidente ocorrem ressonâncias nas seções de choque total. Para a compreensão deste comportamento descreveremos de forma qualitativa a função de onda estacionária que é solução da equação de Schrödinger. Esta análise possibilitará também compreendermos como se dá a formação de possíveis estados ligados do alvo.

É relevante ressaltar que existem diferenças entre os problemas que envolvem espalhamento de partículas e os que envolvem somente os estados ligados. Em estados ligados as grandezas físicas relacionadas a energia são os autovalores *discretos* E_n os quais são obtidos através da solução da equação de Schrödinger independente do tempo com as condições de contorno apropriadas. Isso requer que as autofunções ψ_n correspondentes aos autovalores E_n sejam de quadrado integrável. Isto é, buscamos nas soluções para a equação de Schrödinger os autovalores de energias E_n e as funções de onda ψ .

Entretanto, em problemas envolvendo espalhamento de partículas, a equação de Schrödinger é escrita como

$$H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (2.1)$$

onde H é o hamiltoniano da colisão. As energias E desta equação são contínuas e devem ser fornecidas (as energias do feixe de partículas incidente podem ser “ajustadas”), isto é, aqui as energias não necessitam ser encontradas como no caso dos estados ligados. Desta forma buscamos como soluções desta equação as funções de onda $\psi(\vec{r})$ com um comportamento assintótico para regiões longe da interação do alvo que será descrito na seção 2.2 a seguir. As funções de onda, soluções deste hamiltoniano, que descrevem o comportamento assintótico de $\psi(\vec{r})$ não são mais de quadrado integrável. Felizmente este problema é contornado com os devidos métodos matemáticos onde se faz o uso de pacotes de onda associado ao feixe de partículas [12]

possibilitando a obtenção das mesmas expressões para as seções de choque relevantes no espalhamento.

2.1 Canais de Espalhamento e Seções de Choque

Como exemplos de possíveis processos de colisão onde um pósitron e^+ incide sobre um átomo de Hidrogênio no estado fundamental, temos

$$\begin{aligned} e^+ + H &\rightarrow e^+ + H : \text{espalhamento elástico} \\ &\rightarrow e^+ + H^* : \text{espalhamento inelástico} \\ &\rightarrow e^+ + p + e^- : \text{reação de ionização} \\ &\rightarrow p + 2\gamma : \text{reação de aniquilação,} \end{aligned}$$

onde H^* denota o átomo de Hidrogênio em um estado excitado onde o pósitron cedeu parte de sua energia para o átomo de Hidrogênio, p é um próton, e^- um elétron e γ um fóton.

Os resultados finais destes processos são chamados de canais de espalhamento e são caracterizados pelo número e tipos de fragmentos em que um dado sistema é decomposto. No exemplo anterior, existem quatro possíveis processos, sendo que no segundo o átomo de Hidrogênio pode atingir diferentes estados finais, cada um destes caracterizando um canal. Quando mais de um canal é produzido durante a colisão o processo é chamado de *multicanal* e os métodos para o cálculo das seções de choque de espalhamento de partículas, por um alvo, devem possibilitar o cálculo destes multicanais. Uma partícula, do feixe incidente de partículas, ao atingir um alvo poderá ou não sofrer um espalhamento, tal que o processo possa ser considerado elástico ou inelástico. Podemos caracterizar o canal deste processo por (ver figura 2.1): *i*) *aberto* é aquele que não viola as leis de conservação da energia e *ii*) *fechado* onde a correspondente colisão viola as leis de conservação da energia. Se algum canal aberto for inelástico então parte da energia da partícula incidente é transferida para o alvo, podendo ocorrer mudanças reais no alvo (excitações reais). Na representação feita

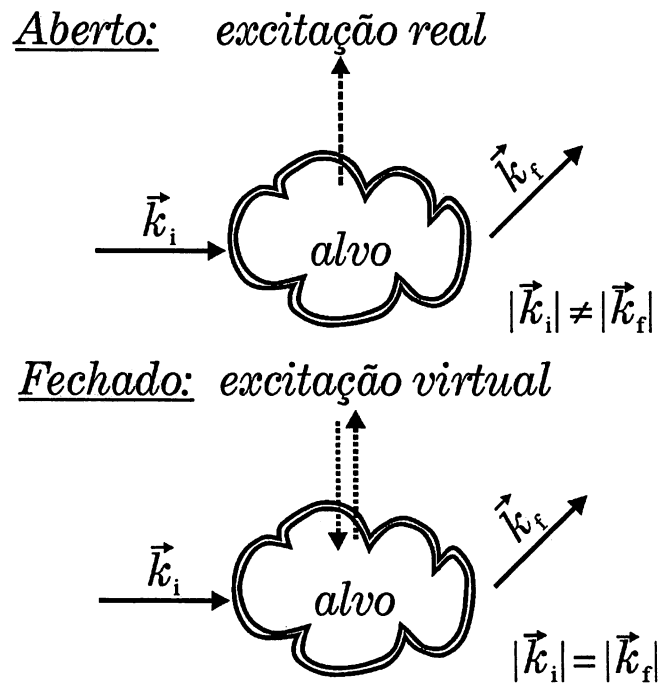


Figura 2.1: Representação de espalhamento para canal *aberto* onde a excitação (real) valida as leis de conservação da energia, e para o canal *fechado* onde a excitação (virtual) não valida as leis de conservação para a energia. Por excitação real denominamos aquela onde parte da energia da partícula incidente é cedida ao alvo para que ocorra a excitação. Excitação virtual ocorre sem que energia alguma da partícula incidente seja cedida ao alvo. Esta excitação virtual ocorre devido a presença da partícula incidente.

na figura 2.1 temos uma partícula incidindo com momento \vec{k}_i sobre o alvo e saindo, após a colisão, com momento \vec{k}_f de tal forma que, no canal *aberto*, parte da energia da partícula incidente é transferida para o alvo e no canal *fechado* nenhuma energia é cedida ao alvo. No caso do canal *fechado* as excitações que ocorrem violam das leis de conservação da energia. Por excitação real denominamos aquela excitação onde parte da energia da partícula incidente é cedida ao alvo o que provoca a excitação do mesmo. Excitação virtual ocorre sem que a partícula incidente ceda energia alguma ao alvo. A excitação virtual ocorre devido apenas a presença da partícula incidente.

As seções de choque expressam os resultados das medições de como ocorrem

o espalhamento das partículas incidentes. O número de partículas espalhadas é medido por um detector que é colocado fora do alcance do potencial espalhador – o alvo – de tal forma que o processo de colisão seja medido sem a interferência do alvo (ver figura 2.2). Isto implica na restrição que o potencial seja de curto alcance, ou seja, não coulombiano. A seção de choque diferencial (SCD) $\frac{d\sigma(E, \theta, \phi)}{d\Omega}$ representa o número de partículas espalhadas por unidade de tempo e por unidade de ângulo sólido na direção (θ, ϕ) tal como indicado na figura 2.3, $\Omega(\theta, \phi)$ é o ângulo sólido de espalhamento em relação ao alvo.

A integração da seção de choque diferencial sobre todos os ângulos de espalhamento fornece a *seção de choque integral* (SCI) - σ_{int} - ou também chamada de seção de choque integral *elástica*, em que o espalhamento ocorre sem a perda (ou o ganho) de energia cinética total do elétron incidente, dada por

$$\sigma_{int}(E) = \int \frac{d\sigma}{d\Omega}(E, \theta, \phi) d\Omega. \quad (2.2)$$

Esta grandeza é de fundamental importância porque, a baixas energias (abaixo de 10 eV), estas ocorrem em maior magnitude quando comparadas as seções de choque inelásticas, isto é, o espalhamento elástico é mais provável que ocorra quando comparados as seções do choque inelásticas. O espalhamento elástico acima referido é o processo de colisão onde a soma das energias das partículas do feixe incidente mais do alvo permanece a mesma, deixando o alvo no mesmo estado que encontrado inicialmente.

Como dito anteriormente o espalhamento elástico é o processo dominante. Porém nem todos os espalhamentos elásticos para pequenos ângulos são importantes. De tal forma que os espalhamentos para ângulos pequenos em pouco se diferenciam de partículas não espalhadas, isto é, existem nestes espalhamentos fraca interação com o alvo. Por outro lado uma partícula espalhada com um ângulo maior sofreu uma interação mais intensa com o alvo. A *seção de choque de transferência de momento* (SCTM) exclui os espalhamentos para ângulos pequenos devido ao fator $(1 - \cos\theta)$, valorizando no cálculo da seção de choque os espalhamentos para ângulos

maiores, esta é dada por

$$\sigma_{sctm}(E) = \int \frac{d\sigma}{d\Omega}(E, \theta, \phi)(1 - \cos\theta)d\Omega. \quad (2.3)$$

2.2 Espalhamento por Um Potencial

Consideremos o espalhamento de partículas de massa m não relativísticas e sem spin por um potencial $V(\vec{r})$. A equação de Schrödinger

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r})\right)\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}, t), \quad (2.4)$$

admite soluções da forma

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right), \quad (2.5)$$

onde a função de onda $\psi(\vec{r})$ é a solução que descreve o comportamento do espalhamento estacionário. A função de onda $\psi(\vec{r})$ com este comportamento estacionário é de nosso interesse no presente trabalho. A energia E de uma partícula deste feixe tem o valor definido por

$$E = \frac{p^2}{2m}, \quad (2.6)$$

onde $\vec{p} = \hbar\vec{k}$. Introduzindo o potencial reduzido

$$U(\vec{r}) = \frac{2m}{\hbar^2}V(\vec{r}), \quad (2.7)$$

podemos reescrever a equação de Schrödinger independente do tempo como

$$[\nabla_{\vec{r}}^2 + k^2 - U(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = 0. \quad (2.8)$$

Para a função de espalhamento estacionária, que é solução da equação 2.8, desejamos ter um comportamento assintótico a distâncias grandes do alvo, de forma que ela seja livre da interação entre alvo e as partículas incidentes. Se o potencial de interação for dado por um potencial central $V(r)$, de tal forma que este tenda a zero mais rápido que r^{-1} quando $r \rightarrow \infty$, ou seja, longe da região de influência este

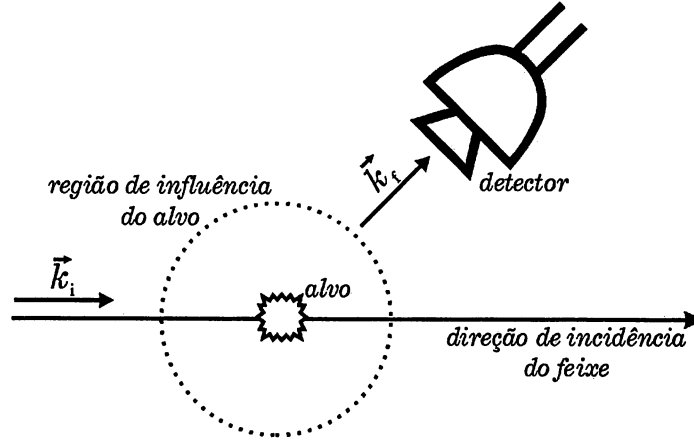


Figura 2.2: Representação do processo de colisão para uma partícula com momento incidente \vec{k}_i e espalhado com momento \vec{k}_f na direção do detector que está longe da região de influência do alvo.

potencial não afetará as partículas que incidiram, então esperamos que a função de onda estacionária tenha o seguinte comportamento assintótico [12]

$$\psi(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} C \left[\Theta_{\vec{k}_i} + f(\Omega, k) \frac{\exp(ikr)}{r} \right], \quad (2.9)$$

onde C é uma constante independente de \vec{r} e do ângulo de espalhamento $\Omega(\theta, \phi)$ (figura 2.3); \vec{k}_i é o vetor de onda inicial da partícula incidente que está associado ao feixe incidente do contínuo; e $\Theta_{\vec{k}_i}$ representa a solução da função de onda incidente (geralmente uma onda plana) livre da atuação do alvo; $f(\Omega, k)$ é chamada de *amplitude de espalhamento* e depende da energia incidente k (equação 2.6) e do ângulo sólido de espalhamento $\Omega(\theta, \phi)$; $\exp(ikr)/r$ é o resultado da onda plana que foi espalhada e que agora é representada por esta onda esférica, ela nos fornece a dependência radial com o comportamento assintótico para longas distâncias (o fator r^{-1} assegura que o fluxo total de energia passando através de uma esfera de raio r é independente de r para valores grandes de r). Para espalhamento elástico a energia k está relacionada (e limitada) pela conservação dada por $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = k$. O espalhamento não é isotrópico pois depende do $\Omega(\theta, \phi)$ considerado.

A amplitude de espalhamento, $f(\Omega, k)$ ($=f$), desempenha um papel relevante

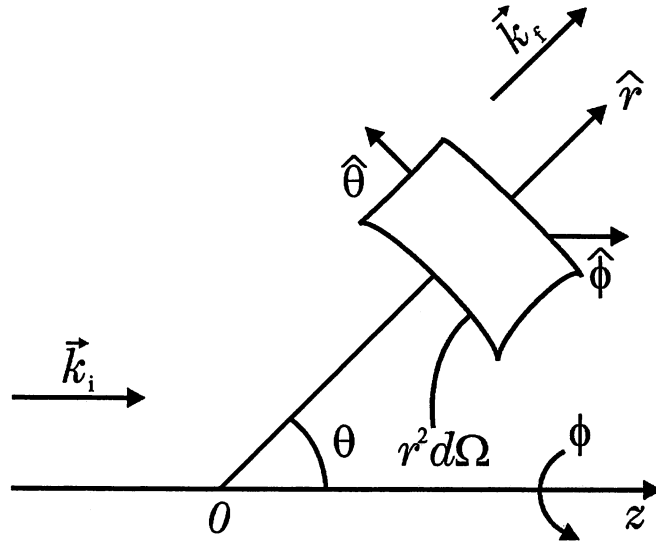


Figura 2.3: Sistema de coordenadas no referencial de laboratório para a colisão partícula-alvo. Partícula com incidência de momento \vec{k}_i na direção z e espalhada com momento \vec{k}_f . Detector colocado na região do ângulo sólido $r^2 d\Omega$.

na obtenção das seções de choque. Com o uso da equação da continuidade

$$\nabla_{\vec{r}} \cdot \vec{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (2.10)$$

onde $\rho = |\psi|^2$ é a densidade de probabilidade e \vec{j} é a densidade de corrente de probabilidade, definida como

$$\vec{j}(\vec{r}) = \frac{\hbar}{2mi} \{ \psi^*(\vec{r}) (\nabla_{\vec{r}} \psi(\vec{r})) - (\nabla_{\vec{r}} \psi^*(\vec{r})) \psi(\vec{r}) \},$$

podemos obter uma expressão [13] para a seção de choque diferencial, para regiões longe da interação com o alvo, dada por

$$\frac{d\sigma(\Omega, k)}{d\Omega} = |f|^2, \quad (2.11)$$

enquanto a seção de choque total é dada pela equação 2.2, reescrita como

$$\sigma_{int}(E) = \int |f|^2 d\Omega. \quad (2.12)$$

Se agora descrevermos o potencial por um potencial efetivo $U_{efet}(r)$ que levará em conta o potencial criado pelo alvo mais a barreira de potencial centrífuga sentida

pela partícula que incide sobre este alvo, então podemos obter mais informações a respeito da interação desta partícula com o alvo. Faremos isto expandindo a função de onda de espalhamento ψ , solução da equação de Schrödinger, em ondas parciais [12], tal que

$$\psi(k, r)_{\vec{k}_i} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} c_{\ell m} R_{\ell m}(k, r) Y_{\ell m}(\theta, \phi), \quad (2.13)$$

onde ℓ e m correspondem aos números quânticos de momento angular e de momento magnético, respectivamente. Desta forma, a equação de Schrödinger passa a ser escrita como

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - U(r) \right] u_{\ell}(k, r) = 0, \quad (2.14)$$

onde $k = (2mE)^{1/2}/\hbar$, $u_{\ell}(k, r) = r R_{\ell}(k, r)$ e o potencial reduzido dado pela igualdade (2.7). Aqui o termo $\ell(\ell+1)/r^2$ é a barreira de potencial centrífugo da partícula incidente associado ao momento angular ℓ e $-U(r)$ é o potencial criado pelo alvo.

Se usarmos as condições de contorno apropriadas sobre a equação (2.14) para que a função de onda de espalhamento tenha o comportamento assintótico dado pela equação (2.9) podemos obter para a amplitude de espalhamento, escrita em ondas parciais, a expressão

$$f(k, \theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) a_{\ell}(k) P_{\ell}(\cos\theta), \quad (2.15)$$

onde $a_{\ell}(k) = (2ik)^{-1} [\exp(2i\delta_{\ell}(k)) - 1]$, onde $\delta_{\ell}(k)$ é conhecido como *deslocamento de fase* (*phase shift*) e $P_{\ell}(\cos\theta)$ são os polinômios de Legendre.

A medida da interação entre o alvo e o feixe incidente é medida pelo deslocamento de fase e conhecê-lo possibilita obter a amplitude de espalhamento. Para um potencial repulsivo pode-se mostrar que $\delta_{\ell}(k) < 0$ e cada incremento na intensidade deste potencial torna o deslocamento de fase mais negativo. Inversamente, para um potencial atrativo temos $\delta_{\ell}(k) > 0$ de tal forma que, fazendo este potencial mais atrativo, incrementamos δ_{ℓ} .

A seção de choque integral pode ser escrita em ondas parciais como

$$\sigma_{int}(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \sin^2 \delta_{\ell}(k) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sigma_{\ell}(k), \quad (2.16)$$

onde a contribuição de cada onda parcial para a seção de choque integral é dada por $\sigma_\ell(k)$ expressa como

$$\sigma_\ell(k) = \frac{4\pi}{k^2} (2\ell + 1) \sin^2 \delta_\ell(k). \quad (2.17)$$

Para um certo valor de energia a seção de choque integral, vista em função das energias da partícula incidente, varia muito rapidamente fazendo com que os gráficos das seções de choque exibam um valor de “pico”, chamado de *ressonância de forma*. Este efeito se dá porque uma partícula do feixe incidente foi temporariamente capturada pelo potencial $U(r)$. Esta ressonância de forma pode ser explicada pelo efeito de barreira que é produzido pelo *potencial efetivo*, $U_{efet} = U(r) + \ell(\ell + 1)/r^2$, resultado combinado do potencial atrativo do alvo mais o termo de barreira de potencial centrífugo $\ell(\ell + 1)/r^2$ sentido pela partícula incidente.

Se o potencial $U(r)$ for de um poço esférico de raio a , definido pelo potencial atrativo como

$$U(r) = \begin{cases} -U_0, & r < a \\ 0, & r > a, \end{cases}$$

onde a forma de $U(r)$ é dada na figura 2.4 (linha pontilhada) então o U_{efet} resultante é mostrado na figura 2.4 pela linha sólida.

Se a barreira do U_{efet} for suficientemente alta e larga então estados ligados reais podem existir (ver figura 2.4). Para o caso do espalhamento de um elétron do contínuo por moléculas pode ocorrer a captura permanente deste elétron pela molécula. Entretanto, devido ao fato de a altura da barreira ser finita, existe a possibilidade de que alguns meta-estados sejam formados (energia de incidência E_2) através do efeito túnel, e ainda com a possibilidade de que as partículas incidentes possam voltar ao contínuo (“escaparem” deste poço de potencial). A medida que a energia de incidência das partículas for diminuindo (de E_1 para E_2) a interação do potencial com as partículas tende a se intensificar o que dificulta mais a transposição sendo que, para energias suficientemente baixas, o efeito de ressonância tende a desaparecer.

Se agora estas partículas conseguem penetrar no poço de barreira efetivo tu-

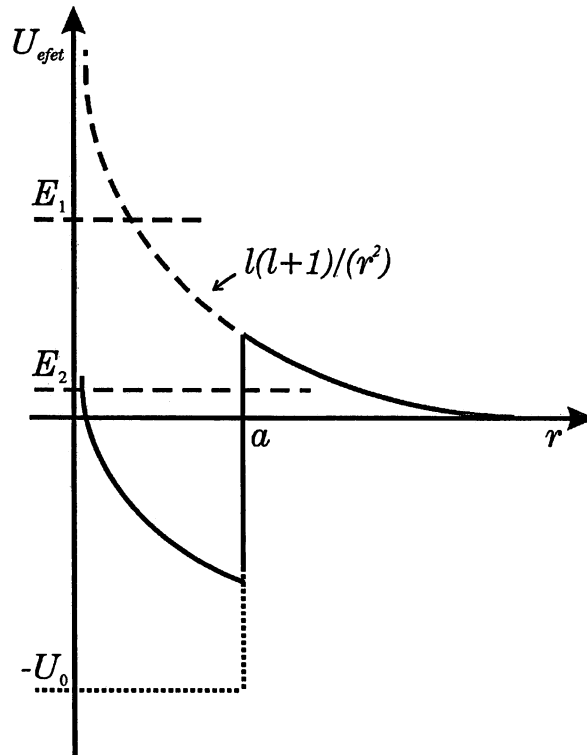


Figura 2.4: Potencial Efetivo: a linha pontilhada corresponde ao poço de potencial quadrado do alvo ($-U_0$), a linha tracejada a barreira de potencial centrífugo devido ao momento angular ℓ da partícula incidente e a linha sólida corresponde ao poço de potencial (efetivo) criado.

nelando com energias E_2 ou menores, o “tempo de vida” destas ressonâncias tende a aumentar e a largura do pico da ressonância, por consequência, a diminuir. Esta consideração está em acordo com o princípio da incerteza de Heisenberg ($\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$) [14]. Eventualmente, se a profundidade do poço de potencial do alvo for suficientemente intenso, podem surgir estados ligados para $E \leq 0$.

2.3 Unidades Atômicas

Muitos dos cálculos encontrados nas seções de choque na literatura são expressos em *unidades atômicas* (*u.a.*). Neste sistema \hbar , a massa do elétron (m_e) e a carga

do elétron ($e' \equiv e/(4\pi\epsilon_0)^{1/2}$) assumem o valor igual a 1, de tal forma que

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e'^2} \equiv 1 \text{ bohr}, \quad (2.18)$$

onde a_0 (*raio de Bohr*) é a unidade atômica de comprimento. A unidade de energia atômica expressa em termos destas convenções é

$$E_h = \frac{e'^2}{a_0} \equiv 1 \text{ hartree}. \quad (2.19)$$

O seu uso se faz de forma relevante visto que o estado fundamental do átomo de Hidrogênio vale $-\frac{1}{2}$ hartree se o movimento nuclear é desconsiderado [15].

Os espalhamentos a níveis atômicos e moleculares geralmente têm dimensões da ordem de $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$ onde, para simplificação do problema, utiliza-se $a_0 = 0,529 \times 10^{-8} \text{ cm}$. As seções de choque aqui serão expressas em unidades de $a_0^2 = 0,280 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$.

Salvo dito em contrário, usar-se-á de agora em diante as unidades expressas em u.a.

2.4 Espalhamento de Elétrons por Moléculas

O alvo molecular composto de N elétrons e M núcleos fixos, *incide* um elétron, o hamiltoniano do sistema dos $(N + 1)$ elétrons é descrito por

$$H_{N+1} = (H_N + T_{N+1}) + V = H_0 + V, \quad (2.20)$$

onde

$$V = \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{i,N+1}} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{A,N+1}} \text{ e } T_{N+1} = -\frac{1}{2} \nabla_{N+1}^2, \quad (2.21)$$

tal que H_N é o hamiltoniano dos N elétrons do alvo – não perturbado, T_{N+1} é a energia cinética associada ao elétron do contínuo, V é o potencial de interação entre o elétron incidente e os N elétrons do alvo mais a interação do elétron incidente com os M núcleos com carga Z_A ; T_{N+1} é operador de energia cinética do elétron incidente e $r_{x,y} = |\vec{r}_x - \vec{r}_y|$.

As seções de choque são geralmente obtidas na aproximação de núcleos fixos. Os núcleos são tratados como centros de cargas fixas no espaço (“congelados”) e o movimento eletrônico (dos elétrons da molécula mais aqueles pertencentes ao feixe incidente) centro do problema, é resolvido no campo gerado pelo núcleo. Se na solução do problema especificarmos que os estados inicial e final da molécula são os mesmos teremos todas as seções de choque elásticas. É importante perguntar se os resultados experimentais concordam com esta aproximação de núcleos fixos. Para tal leva-se em conta que as colisões ocorrem em períodos de tempo muito pequenos se comparados com os períodos dos movimentos nucleares (vibração e rotação), desta forma o problema elétrons-núcleos pode ser dividida, em boa aproximação, em problemas eletrônicos e nucleares. Nos preocupamos no presente trabalho com o problema da parte eletrônica pois os núcleos são muito mais massivos que os elétrons envolvidos no problema, de tal forma que o movimento nuclear possa ser desprezado.

Em um processo de espalhamento, com as considerações acima para o hamiltoniano do alvo descrito por um único potencial, buscamos resolver a equação de Schrödinger

$$H_{N+1}\psi = E\psi, \quad (2.22)$$

onde E é a energia da colisão partícula-alvo e ψ tem o comportamento assintótico longe do alvo como será descrito a seguir. Escrevendo esta função de onda de espalhamento agora para o caso do espalhamento por moléculas com comportamento assintótico como

$$\psi(\vec{x}, r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} C \left[\psi^{inc} + \sum_n f_n(\Omega, k_0, k_n) \frac{\exp(ik_n r)}{r} \Phi_n(\vec{x}) \right], \quad (2.23)$$

aqui \vec{x} representa as coordenadas dos N elétrons do alvo envolvido no espalhamento e r a distância da partícula incidente ao alvo. Agora a soma é feita sobre os n possíveis canais finais produzidos pelo espalhamento sobre o alvo Φ_n na direção \hat{k}_n e associados às energias k_n . As magnitudes destas energias estão relacionadas pela conservação de energia dos E_n estados do alvo e sobre o estado fundamental do alvo

E_0 dada por

$$k_n^2 = k_0^2 - 2(E_0 - E_n), \quad (2.24)$$

esta igualdade também limita a máxima energia para a abertura de canais inelásticos. A amplitude de espalhamento $f_n(\Omega, k_0, k_n)$ descreve o evento de espalhamento no qual um elétron incide com momento \vec{k}_0 sobre uma molécula e é espalhado com momento \vec{k}_n ($0 \rightarrow n$). A seção de choque diferencial para este evento é expressa como

$$\frac{d\sigma(E, \theta, \phi)}{d\Omega} \Big|_{0 \rightarrow n} = \frac{|\vec{k}_n|}{|\vec{k}_0|} |f_n(\Omega, k_0, k_n)|^2. \quad (2.25)$$

Considerando que a princípio o alvo está em um dos i possíveis canais antes da colisão representado por Φ_i , descrevemos ψ^{inc} como

$$\psi^{inc}(1, 2, \dots, N, N+1) = \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_{N+1}) \Phi_i(1, 2, \dots, N), \quad (2.26)$$

onde $\exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_{N+1})$ representa a onda plana incidente do elétron do contínuo e $\Phi_i(1, 2, \dots, N)$ é a função de onda do alvo no i -ésimo estado inicial, ψ^{inc} é a solução do hamiltoniano H_0 (equação 2.20). Após a colisão o alvo estará em um dos n canais permitidos e a partícula sairá com momento \vec{k}_n , sendo representado pela superposição de onda esféricas emergentes dadas por

$$\psi^{esp}(1, 2, \dots, N, N+1) = \sum_n f_n(\Omega, k_0, k_n) \frac{\exp(ik_n r)}{r} \Phi_n, \quad (2.27)$$

onde Φ_n agora representa o alvo no n -ésimo canal.

Capítulo 3

Descrição do Alvo

No presente trabalho os alvos são moléculas, e assumimos que somente uma molécula por vez é atingida por um elétron. Desta forma faz-se necessário descrever o alvo em termos de seus constituintes, ou seja, os elétrons e os núcleos. No presente capítulo faremos a descrição dos elétrons do alvo e do núcleo. As soluções para a descrição do alvo não são analiticamente encontradas e então estes problemas necessitam de um tratamento numérico. Como o problema envolvido na descrição do alvo envolve muitos elétrons, algumas aproximações podem ser feitas sem perda de generalidade. Descreveremos no presente capítulo estas aproximações. Consideremos o problema como sendo de um elétron espalhado devido a um potencial de interação, ou seja, devido a um campo de força representado por um potencial. Se um dos constituintes desta colisão possuir estrutura interna (a molécula no caso) então alguns modos internos deste podem ser excitados.

Devido a indistinguibilidade dos elétrons e da necessidade da função de onda eletrônica ser anti-simétrica sob a mudança das coordenadas de dois elétrons quaisquer isto acrescenta uma dificuldade a mais na descrição do alvo como veremos a seguir.

Os núcleos serão tratados de tal forma que estejam fixos no espaço. Isto é introduzido sem erros significantes, pois os núcleos se movem lentamente quando

comparados ao movimento dos elétrons.

O alvo molecular será descrito através do método de *Hartree-Fock* (HF) [16]. Os orbitais moleculares (MO's) são expandidos em uma base constituídas de funções Gaussianas Cartesianas conhecidas. Estas representam os orbitais atômicos pertencentes ao alvo.

A quantidade de elétrons em uma determinada molécula atinge facilmente números relativamente grandes. Como, por exemplo, no presente trabalho onde lidar-se-á com a molécula do NF_3 que possui 34 elétrons e a molécula do SnI_4 que possui 262 elétrons, métodos numéricos associados aos analíticos se fazem necessários para que seja possível resolver as equações envolvidas.

Apresentamos também no presente capítulo o método dos pseudopotenciais. Este tem por objetivo reduzir o número das integrais primitivas, que serão descritas no presente capítulo, e que demandam um grande tempo de computação numérica. Para tal os elétrons de caroço - aqueles mais fortemente ligados ao núcleo - mais o potencial nuclear são tratados de forma a serem equivalentes a um único potencial de interação. Os elétrons de valência são os tratados explicitamente nos cálculos Hartree-Fock e das seções de choque para os processos de espalhamento de elétrons por moléculas.

3.1 Hartree-Fock

A *aproximação de Born-Oppenheimer* [16] assume, uma vez que os núcleos são muito mais massivos que os elétrons e que aqueles se movem lentamente quando comparado aos elétrons, que os elétrons se movem no campo de núcleos fixos e as repulsões núcleo-núcleo podem ser consideradas constantes - a distância internuclear é constante. Escrevemos o Hamiltoniano H_N do movimento de N elétrons na presença do campo de M núcleos como

$$H_N = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{i,A}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{i,j}}, \quad (3.1)$$

onde H_N define o Hamiltoniano do sistema alvo. O primeiro termo a direita da igualdade é o operador de energia cinética dos N elétrons, Z_A representa o número atômico do núcleo A , o segundo termo representa a interação colombiana núcleo-elétron onde os N elétrons sentem a presença do campo gerado pelos M núcleos e o terceiro a repulsão entre os elétrons. ($j > i$ foi usado para evitar contagens duplas); como notação para distâncias usar-se-á $r_{y,x} = |\vec{r}_y - \vec{r}_x|$.

O Hamiltoniano na descrição acima não incorpora diretamente os spins dos elétrons e para incorporarmos o spin na descrição do alvo usaremos as auto-funções comuns ao operador de spin e do Hamiltoniano H_N que descreve o alvo ($[H_N, S^2] = 0$ e $[H_N, S_z] = 0$). Faremos isto com os *orbitais de spin* que fornecem, numa parte, a posição espacial do elétron e, em outra parte, seu spin (*up* para $\alpha(\omega) = \uparrow$ ou *down* para $\beta(\omega) = \downarrow$), definido como

$$\chi(\vec{x}) = \begin{cases} \psi(\vec{r})\alpha(\omega) \\ \text{ou} \\ \psi(\vec{r})\beta(\omega), \end{cases} \quad (3.2)$$

aqui $\psi(\vec{r})$ representa a função espacial do elétron e $\chi(\vec{x})$ um *spin-orbital* deste elétron com quatro variáveis (3 espaciais e uma de spin). A descrição do spin-orbital em que o orbital espacial usado é o mesmo para as duas possíveis configurações de spin dos elétrons (*up* e *down*) é chamada de *restrita*.

Desta forma, para um sistema com N elétrons no seu estado fundamental, e de camada fechada ($S=0$, singleto) a função de onda do alvo restrito é descrita pelo *determinante de Slater* [16] dado por

$$\Phi_0(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \dots & \chi_a(\vec{x}_1) & \chi_b(\vec{x}_1) & \dots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \dots & \chi_a(\vec{x}_2) & \chi_b(\vec{x}_2) & \dots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \dots & \chi_a(\vec{x}_N) & \chi_b(\vec{x}_2) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (3.3)$$

sendo que o valor esperado da energia para o estado fundamental do alvo é dado por

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H_N | \Phi_0 \rangle. \quad (3.4)$$

Através de um princípio variacional pela minimização de E_0 , em relação aos orbitais de spin, obtém-se a equação de Hartree-Fock (HF) [16]

$$f(i)\chi_a(\vec{x}_i) = \varepsilon_a \chi_a(\vec{x}_i) \quad a = 1, \dots, N, \quad (3.5)$$

que também pode ser escrita para sistemas de camada fechada ($S = 0$) em termos dos orbitais espaciais como

$$f(i)\psi_a(\vec{r}_i) = \varepsilon_a \psi_a(\vec{r}_i) \quad a = 1, \dots, N/2, \quad (3.6)$$

onde na equação acima ε_a é o autovalor de energia do orbital associado ao orbital; $f(i)$ é um operador de um único elétron (i -ésimo elétron) chamado de operador de *Fock* [16] que atua sobre o i -ésimo orbital espacial, definido como

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{i,A}} + v^{HF}(i), \quad (3.7)$$

onde $v^{HF}(i)$ é o operador *potencial de Hartree-Fock* que fisicamente representa o potencial médio sentido pelo i -ésimo elétron devido a presença dos outros elétrons, dado por

$$v^{HF}(i) = \sum_{a=1}^{N/2} (2J_a(\vec{r}_i) - K_a(\vec{r}_i)), \quad (3.8)$$

aqui J e K são os operadores de Coulomb e de Troca (*Exchange*) respectivamente definidos por

$$J_a(\vec{r}_i)\psi_b(\vec{r}_i) = \left[\int d\vec{r}_j \psi_a^*(\vec{r}_j) r_{i,j}^{-1} \psi_a(\vec{r}_j) \right] \psi_b(\vec{r}_i), \quad (3.9)$$

$$K_a(\vec{r}_i)\psi_b(\vec{r}_i) = \left[\int d\vec{r}_j \psi_a^*(\vec{r}_j) r_{i,j}^{-1} \psi_b(\vec{r}_j) \right] \psi_a(\vec{r}_i). \quad (3.10)$$

Convém notar que $f(i)$ na equação (3.6) depende dos orbitais espaciais, isto é, esta equação integro-diferencial é dependente dos orbitais espaciais e a sua solução (aproximada) se dá através de um processo iterativo que é implementado computacionalmente.

3.2 As Equações de Hartree-Fock-Roothaan

A idéia que segue é escrever os orbitais (moleculares) espaciais $\{\psi_i\}$ como uma combinação linear de orbitais atômicos $\{\phi_\mu\}$ como

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu \quad i = 1, 2, \dots, K. \quad (3.11)$$

Em geral, os orbitais atômicos são representados por funções Gaussianas Cartesianas, dadas por

$$\phi_{\ell mn}(\alpha, \vec{r} - \vec{R}_A) = N_{\ell mn} (x - R_x)^\ell (y - R_y)^m (z - R_z)^n e^{-\alpha |\vec{r} - \vec{R}_A|^2}. \quad (3.12)$$

onde α é o expoente do orbital gaussiano. Os orbitais atômicos $\{\phi_\mu\}$ são representados por estas funções do tipo Gaussianas Cartesianas, ou combinações destas chamadas de contrações. Estas contrações são usadas para reduzir o número das integrais envolvidas [15, 16].

O conjunto de $N/2$ orbitais espaciais com a mais baixa energia são os chamados *ocupados*. Na prática não se consegue - por limitações numéricas - uma base infinita. Desta forma, este conjunto de bases espacial limitada associada ao spin α ou β constitui o espaço de orbitais ocupados e não ocupados. Se um conjunto de base espacial possuir K componentes então pode-se expandir em $2K$ (α e β) spin-orbitais restritos tal que $2K - N$ spin-orbitais sejam os desocupados (virtuais) para os N elétrons ocupados (pertencentes) do estado fundamental.

Entretanto as funções de base não são necessariamente ortonormais, podendo haver entre elas uma sobreposição (*overlap*) $S_{\mu\nu}$, aqui representado para o elétron 1, como

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1). \quad (3.13)$$

Assim sendo, as equações de HF podem ser escritas na forma matricial, conhecidas como equações de *Hartree-Fock-Roothaan*, como

$$\sum_{\nu=1}^K F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^K S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad i = 1, 2, \dots, K. \quad (3.14)$$

onde os elementos de matriz acima são definidos como

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{núcleo} + G_{\mu\nu}, \quad (3.15)$$

tal que

$$H_{\mu\nu}^{núcleo} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{núcleo},$$

com

$$\begin{aligned} T_{\mu\nu} &= \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) \left[-\frac{\nabla_1^2}{2} \right] \phi_\nu(1), \\ V_{\mu\nu}^{núcleo} &= \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) \left[-\sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{\vec{r}_{1,\alpha}} \right] \phi_\nu(1), \end{aligned}$$

e

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{(\mu\lambda|\sigma\nu)}{2} \right].$$

Na última igualdade definimos a matriz densidade $P_{\lambda\sigma}$, escrita em termos dos coeficientes de expansão como

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} C_{\lambda i} C_{\sigma i}.$$

As integrais de dois elétrons $(\mu\nu|\lambda\sigma)$, para os elétrons 1 e 2, são definidas por

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) \frac{1}{\vec{r}_{1,2}} \phi_\lambda^*(2) \phi_\sigma(2).$$

A matriz de Fock $F_{\mu\nu}$ é formada pela soma das matrizes $H_{\mu\nu}^{núcleo}$ e $G_{\mu\nu}$. A matriz $H_{\mu\nu}^{núcleo}$ se mantém fixa durante a autoconsistência, pois é formada por elementos de matriz de operadores de uma partícula, que são calculados apenas uma vez e armazenados. Já a matriz $G_{\mu\nu}$ deve ser recalculada a cada iteração, pois depende da matriz densidade $P_{\lambda\sigma}$.

Como já descrito acima, os limites computacionais são o fator que limitam a expansão de uma forma precisa e mais completa o que acarreta, às vezes, em uma precária descrição na expansão dos orbitais espaciais. Assim sendo, uma escolha mais completa e precisa das bases a serem usadas na expansão providenciará, na medida do possível, uma melhor descrição dos orbitais espaciais ψ_i , principalmente para aqueles ocupados e que determinam um melhor valor esperado para $E_0 = \langle \Phi_0 | H_N | \Phi_0 \rangle$.

Capítulo 4

O Método Multicanal de Schwinger (SMC)

Em capítulos anteriores descrevemos o espalhamento por potenciais centrais ou moleculares e apresentamos o tratamento matricial da mecânica quântica usado para descrever o alvo. Porém, até o momento, não dissemos como incorporar em termos práticos a amplitude de espalhamento nas idéias estabelecidas. O presente capítulo apresentará a equação integral de *Lippmann-Schwinger* [17] e, através desta, poderemos obter um funcional para a amplitude de espalhamento que será útil no método variacional a ser também apresentado.

Partiremos da equação de Schrödinger para um potencial $V(r)$, escrita em termos da função de Green que incorpora o comportamento assintótico desejado para a função de onda de espalhamento. Comparando esta solução com o comportamento assintótico da função de onda para espalhamento, já obtida em capítulos anteriores, obtemos uma expressão para a amplitude de espalhamento. Neste espalhamento os processos multicanais não são levados em conta, isto é, analisaremos processos monocanais - espalhamento por um potencial - existindo apenas processos elásticos ($|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = k$). Apresentamos então o método Multicanal de Schwinger (SMC) que pode ser usado para cálculos de seções de choque para moléculas com geometrias

arbitrárias, excitações eletrônicas e efeitos de polarização. Devido ao grande número de elétrons nas moléculas, trataremos os elétrons de valência como os que efetivamente interagem com o elétron do contínuo. Isto é feito para que o método SMC seja menos caro computacionalmente. Usamos os pseudopotenciais para descrever os núcleos e os elétrons do caroço.

Os elétrons de baixa energia presentes no feixe incidente produzem uma distorção na nuvem eletrônica da molécula, isto é, os elétrons não próximos ao núcleo (os de caroço) da molécula respondem dinamicamente à presença do feixe produzindo uma nova conformação da nuvem eletrônica. Desta forma, é necessária a descrição mais detalhada do alvo na colisão (além do produto antissimetrizado do alvo descrito pelo HF e da aproximação estático-troca com o elétron do contínuo) e que levará em conta a formação de estados excitados virtuais do alvo (canais fechados). Esta resposta à influência do elétron incidente sobre a molécula é chamada de polarização. A resposta é mais pronunciada quando o tempo da colisão é longo, isto ocorre para energias de impacto baixas ou para processos de ressonância. A inclusão destes efeitos de polarização para o alvo, que corroboram na distorção da nuvem eletrônica, serão descritos.

Por fim, demonstramos a transformação de coordenadas para a amplitude de espalhamento do referencial da molécula para o referencial de laboratório.

4.1 Equação Integral de Lippmann-Schwinger

Escrevendo a equação de Schrödinger independente do tempo para um único potencial real como

$$[\nabla_{\vec{r}}^2 + k^2] \psi(k, \vec{r}) = U(\vec{r})\psi(k, \vec{r}). \quad (4.1)$$

A solução geral para uma partícula incidente representada por uma onda plana incidente $S(k, \vec{r})$ pode ser escrita como

$$\psi^{(\pm)}(k, \vec{r}) = S(k, \vec{r}) + \int G_0^{(\pm)}(k, \vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \psi^{(\pm)}(k, \vec{r}') d\vec{r}', \quad (4.2)$$

onde $S(k, \vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r})$ representa a onda plana incidente (conforme figura 2.3) que é solução da equação homogênea

$$[\nabla_{\vec{r}}^2 + k^2] S(k, \vec{r}) = 0, \quad (4.3)$$

de tal forma que $G_0(k, \vec{r}, \vec{r}')$ obedece a equação

$$[\nabla_{\vec{r}}^2 + k^2] G_0 = \delta(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (4.4)$$

onde $G_0 \equiv G_0(k, \vec{r}, \vec{r}')$ é a função de Green para a partícula livre.

Reescrevendo a equação (4.2) em notação de Dirac de modo a incluir ondas planas incidentes que chegam (\vec{k}_i) e saem (\vec{k}_f)

$$|\psi_{\vec{k}_i|\vec{k}_f}^{(\pm)}\rangle = |S_{\vec{k}_i|\vec{k}_f}\rangle + G_0^{(\pm)} U |\psi_{\vec{k}_i|\vec{k}_f}^{(\pm)}\rangle, \quad (4.5)$$

esta é a Equação Integral de *Lippmann-Schwinger* [17], onde $|S_{\vec{k}_i|\vec{k}_f}\rangle$ representa a função de onda plana da partícula livre na direção \vec{k}_i (\vec{k}_f). Os sinais positivo e negativo correspondem as condições de contorno. As soluções $|\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ e $|\psi_{\vec{k}_f}^{(-)}\rangle$ possuem interpretações físicas diferentes, contudo ambas são soluções matematicamente aceitáveis; $|\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ ($|\psi_{\vec{k}_f}^{(-)}\rangle$) representa o elétron de momento \vec{k}_i (\vec{k}_f) que incide sobre a molécula de potencial $U(\vec{r})$, assim como $G_0^{(+)}$ ($G_0^{(-)}$) representa a condição de contorno associada a ondas esféricas saindo (entrando) do alvo. G_0 é a função de *Green* definida como [12]

$$G_0^{(\pm)} = -(2\pi)^{-3} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int \frac{\exp[i\vec{k}' \cdot (\vec{r} - \vec{r}')] }{k'^2 - k^2 \mp i\epsilon} d\vec{k}', \quad (4.6)$$

ou em termos do operador de Green e do hamiltoniano $H_0 \left(= -\frac{\nabla^2}{2} \right)$ que descreve o elétron do contínuo e sua energia E , dado por

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon}. \quad (4.7)$$

A equação integral de Lippmann-Schwinger substitui a equação de Schrödinger (equação 4.1) onde agora as condições de contorno estão incorporadas na função de Green $G_0^{(\pm)}$. Desta forma, a escolha da função de onda de espalhamento não precisa

mais incorporar o comportamento assintótico para regiões longe do alvo como descrito no capítulo 2, visto que $G_0^{(\pm)}$ carrega consigo este comportamento.

Com esta solução podemos reescrever a equação (2.9) para o caso monocanal como

$$\psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} C \left[\exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}) + f(k, \Omega) \frac{\exp(ikr)}{r} \right], \quad (4.8)$$

onde $C = (2\pi)^{-3/2}$. Após a análise do comportamento da equação integral de Lippmann-Schwinger para grandes distâncias do alvo e comparando este comportamento com a equação (4.8), temos que a amplitude de espalhamento pode ser escrita como

$$f(k, \Omega) = -2\pi^2 \langle S_{\vec{k}_f} | U | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle, \quad (4.9)$$

ou escrita em termos da função da onda $\psi_{\vec{k}_f}^{(-)}$ que corresponde a uma onda plana incidente na direção \vec{k}_f e uma onda esférica que sai, como

$$f(k, \Omega) = -2\pi^2 \langle \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | U | S_{\vec{k}_i} \rangle. \quad (4.10)$$

Entretanto existe uma representação da amplitude de espalhamento mais útil de ser usada nos princípios variacionais. Usando a equação (4.5) reescrita como

$$|S_{\vec{k}_i}\rangle = |\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle - G_0^{(+)}U|\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (4.11)$$

e combinando com a equação 4.10 tem-se que

$$f(k, \Omega) = -2\pi^2 \left[\langle \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | U | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle - \langle \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | U G_0^{(+)} U | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \right], \quad (4.12)$$

esta agora usando (4.9)+(4.10)−(4.12) resulta em

$$\begin{aligned} [f] = f(k, \Omega) = & -2\pi^2 \left[\langle S_{\vec{k}_f} | U | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | U | S_{\vec{k}_i} \rangle + \right. \\ & \left. - \langle \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | (U - U G_0^{(+)} U) | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \right], \end{aligned} \quad (4.13)$$

tal que, se as funções $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ e $\psi_{\vec{k}_f}^{(-)}$ usadas sejam exatas então $[f]$ representa a amplitude de espalhamento correta. A equação (4.13) é chamada de forma bilinear do princípio variacional de Schwinger.

4.2 O Princípio Variacional de Schwinger (PVS)

Verifica-se que quando variações arbitrárias e pequenas são feitas sobre o *ket* $|\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ e o *bra* $\langle\psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$

$$|\tilde{\psi}_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = |\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + |\delta\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (4.14)$$

$$\langle\tilde{\psi}_{\vec{k}_f}^{(-)}| = \langle\psi_{\vec{k}_f}^{(-)}| + \langle\delta\psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|, \quad (4.15)$$

substituídas em $[f]$ e impondo a condição que a amplitude de espalhamento seja estacionária ($\delta[f] = 0$) em primeira ordem, temos o Princípio Variacional (PV) sobre a amplitude de espalhamento. A expressão resultante deste método variacional é escrita como

$$[f] = -2\pi^2 \frac{\langle\psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|U|S_{\vec{k}_i}\rangle\langle S_{\vec{k}_f}|U|\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle}{\langle\psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|(U - UG_0^{(+)})|\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle}. \quad (4.16)$$

De outra forma se $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ e $\psi_{\vec{k}_f}^{(-)}$ forem expandidas em funções de bases χ_m e χ_n conhecidas e escritas como

$$|\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_m a_m^{(+)}(\vec{k}_i)|\chi_m\rangle, \quad (4.17)$$

e

$$|\psi_{\vec{k}_f}^{(-)}\rangle = \sum_n a_n^{(-)}(\vec{k}_f)|\chi_n\rangle. \quad (4.18)$$

E as substituindo na igualdade (4.13) temos

$$[f] = -2\pi^2 \left[\sum_m \langle S_{\vec{k}_f}|U a_m^{(+)}(\vec{k}_i)|\chi_m\rangle + \sum_n \langle\chi_n|a_n^{(-)}(\vec{k}_f)^*U|S_{\vec{k}_i}\rangle + \right. \\ \left. - \sum_{m,n} \langle\chi_n|a_n^{(-)}(\vec{k}_f)^*(U - UG_0^{(+)}U)a_m^{(+)}(\vec{k}_i)|\chi_m\rangle \right], \quad (4.19)$$

e agora aplicando o princípio variacional $\delta[f] = 0$, para que seja estacionário em relação aos coeficientes da expansão, ou seja,

$$\frac{\delta[f]}{\delta a_m^{(+)}(\vec{k}_i)} = -2\pi^2 \left[\langle S_{\vec{k}_f}|U|\chi_m\rangle - \sum_n \langle\chi_n|a_n^{(-)}(\vec{k}_f)^*(U - UG_0^{(+)}U)|\chi_m\rangle \right] = 0, \quad (4.20)$$

e

$$\frac{\delta[f]}{\delta a_n^{(-)}(\vec{k}_f)^*} = -2\pi^2 \left[\langle\chi_n|U|S_{\vec{k}_i}\rangle - \sum_m \langle\chi_n|a_m^{(+)}(\vec{k}_i)(U - UG_0^{(+)}U)|\chi_m\rangle \right] = 0. \quad (4.21)$$

Substituímos estas equações na equação 4.19 de forma a obtermos uma expressão operacional para a amplitude de espalhamento dada por

$$[f] = -2\pi^2 \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} | U | \chi_m \rangle (d^{-1})_{m,n} \langle \chi_n | U | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (4.22)$$

onde

$$d_{m,n} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle, \quad (4.23)$$

tal que

$$A^{(+)} = U - U G_0^{(+)} U. \quad (4.24)$$

Este princípio variacional incorpora as corretas condições de contorno pois a função de Green ($G_0^{(\pm)}$) possui o comportamento assintótico substituindo a equação (2.23) para o caso monocanal. Além disso, a função de espalhamento sempre aparece multiplicada pelo potencial U de interação, e se U for de curto alcance, então podemos representar χ_m por funções de quadrado integrável (L^2), tal que a função de onda de espalhamento só precisa ser descrita onde U se faz presente de forma apreciável. Além disto a expressão da equação (4.22) mostra ser independente das condições de normalização adotada nas funções de base tentativa (χ_m, χ_n).

4.3 O Método Multicanal de Schwinger

O método variacional apresentado na seção anterior não levava em conta processos de espalhamento multicanais (a estrutura do alvo não era levada em conta). Existem diversos métodos na literatura que levam em conta o processo de espalhamento que possibilite a abertura de mais de um canal. Entre eles o método variacional de *Kohn* [18], método da matriz R [19], método de frações continuadas (MCF) [20] e o potencial modelo [21]. Apresentaremos o método Multicanal de Schwinger (SMC) que incorpora os processos multicanais que possibilitam o estudo de moléculas com geometrias arbitrárias. Foi também desenvolvido para o estudo da polarização do alvo através de excitações virtuais e pode ser usado para descrever as excitações eletrônicas reais do alvo (espalhamentos inelásticos).

O operador hamiltoniano da colisão para o sistema dos $(N + 1)$ elétrons pode ser descrito como

$$H_{N+1} = (H_N + T_{N+1}) + V = H_0 + V, \quad (4.25)$$

onde

$$H_0 = H_N + T_{N+1}, \quad (4.26)$$

tal que a função $\psi^{(+)}$ deve satisfazer a equação de Schrödinger

$$\hat{H}\psi^{(+)} = (E - H_{N+1})\psi^{(+)} = (E - H_0 - V)\psi^{(+)} = 0, \quad (4.27)$$

aqui E corresponde a energia do sistema de $N + 1$ elétrons e

$$\hat{H} = E - H_{N+1}, \quad (4.28)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - V, \quad (4.29)$$

pois $\hat{H}_0 = E - H_0$, finalmente

$$\hat{H}_0 = \hat{H} + V. \quad (4.30)$$

A equação de Lippmann-Schwinger (equação 4.5), para *um* determinado canal \vec{k}_i será escrita como

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = S_{\vec{k}_i} + G_0^{(+)}V\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}, \quad (4.31)$$

onde $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ representa a função de espalhamento dos $(N + 1)$ elétrons, $S_{\vec{k}_i}$ é o auto-estado do hamiltoniano H_0 considerado e que é produto de Φ_0 (função de onda descrevendo o alvo no estado fundamental) pela onda plana $\exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1})$ tal que

$$H_0 S_{\vec{k}_i} = E S_{\vec{k}_i}, \quad (4.32)$$

e

$$H_N \Phi_0 = E_0 \Phi_0. \quad (4.33)$$

$G_0^{(+)}$ é a função de Green já descrita na seção anterior (ver equação 4.7) e V é o operador do potencial de interação do elétron do contínuo com os N elétrons e M núcleos do alvo (ver equação 2.21).

A equação de Lippmann-Schwinger será multiplicada por V para ser reescrita como

$$A^{(+)}\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = VS_{\vec{k}_i}, \quad (4.34)$$

onde

$$A^{(+)} = V - VG_0^{(+)}V. \quad (4.35)$$

Onde agora a amplitude de espalhamento é escrita como

$$[f] = -\frac{1}{2\pi} \left[\langle S_{\vec{k}_f} | V | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \right]. \quad (4.36)$$

A estabilidade variacional de $[f]$ em relação as pequenas variações de $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ e $\psi_{\vec{k}_f}^{(-)}$ requer que [22]

$$A^{(+)\dagger}\psi_{\vec{k}_f}^{(-)} = VS_{\vec{k}_f}, \quad (4.37)$$

e

$$A^{(+)}\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = VS_{\vec{k}_i}, \quad (4.38)$$

e para que estas duas sejam equivalentes é necessário que

$$A^{(+)\dagger} = A^{(-)}, \quad (4.39)$$

e se esta condição é verdadeira então podemos dizer que a equação (4.36) define um método variacional para a amplitude de espalhamento.

Mas, como apontado por Geltman [23], o princípio variacional de Schwinger (PVS) requer que o lado direito da equação (4.31) seja anti-simétrico uma vez que $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ o é. Para tal devemos incluir os estados do contínuo do alvo na função de Green. Além disso, o autoestado $S_{\vec{k}_i}^{(+)}$ não é anti-simétrico. Então, para evitarmos estes problemas definimos um operador de projeção P [5] que atuará somente sobre o espaço de canais abertos do alvo Φ_ℓ , escrito como

$$P = \sum_{\ell}^{\text{abertos}} |\Phi_\ell(1, 2, \dots, N)\rangle \langle \Phi_\ell(1, 2, \dots, N)|. \quad (4.40)$$

Aplicando este projetor sobre a equação de Lippmann-Schwinger para remover os componentes do contínuo, temos

$$P\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = S_{\vec{k}_i} + G_P^{(+)}V\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}, \quad (4.41)$$

onde

$$PS_{\vec{k}_i} = S_{\vec{k}_i} \quad (4.42)$$

e

$$G_P^{(+)} = PG_0^{(+)}, \quad (4.43)$$

Infelizmente isto acarreta na perda da simetria para a função de onda de espalhamento $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ pois os termos $S_{\vec{k}_i}$ e $G_P^{(+)}V\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ da equação (4.41) não são anti-simétricos como a função de onda de espalhamento na equação (4.31). Para recuperar todos os canais fechados e a simetria que foram removidos, escrevemos $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ como

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = aP\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} + (1 - aP)\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}, \quad (4.44)$$

onde a é uma constante a ser determinada tal que a condição do princípio variacional de Schwinger (PVS) seja mantida. A idéia aqui envolvida é remover, primeiramente, através do operador de projeção $aP\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$, os canais do contínuo e logo em seguida, através de $(1 - aP)\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$, incluir novamente os canais que foram retirados, desta forma se recupera a simetria que havia sido perdida com o uso do operador de projeção P . Para que a recuperação dos canais seja obtida ela deve validar a equação (4.27), ou seja

$$\hat{H}\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = \hat{H} [aP\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} + (1 - aP)\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}] = 0, \quad (4.45)$$

usando agora a equação (4.41)

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} &= \hat{H} [a(S_{\vec{k}_i} + G_P^{(+)}V\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} + (1 - aP)\psi_{\vec{k}_i}^{(+)})] = 0, \\ \hat{H} \left[S_{\vec{k}_i} + G_P^{(+)}V\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} + \frac{\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}}{a} - P\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right] &= 0, \end{aligned} \quad (4.46)$$

e $\hat{H}P\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = (\hat{H}_0 - V)P\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$, pois $\hat{H} = \hat{H}_0 - V$ (equação 4.30), tem-se

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 - V)P\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} &= \hat{H}_0P\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} - VP\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \\ &= \frac{\hat{H}_0P + P\hat{H}_0}{2}\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} - VP\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}, \end{aligned}$$

onde foi usado $[\hat{H}_0, P] = 0$. Agora a equação (4.46) é reescrita como

$$A^{(+)}\psi_{\vec{k}_i} = VS_{\vec{k}_i}, \quad (4.47)$$

pois $(E - H_0 - V)S_{\vec{k}_i} = -VS_{\vec{k}_i}$ e $H_0S_{\vec{k}_i} = ES_{\vec{k}_i}$. Onde temos

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right], \quad (4.48)$$

claramente diferente da equação 4.35. Ou seja, o operador $A^{(+)}$ multicanal (SMC) para moléculas difere de espalhamento por um potencial.

A condição $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$ é satisfeita para qualquer elemento de matriz $A^{(+)}$ envolvendo funções do espaço L^2 e para qualquer valor do parâmetro a . Mas quando as funções de base dependentes das funções do contínuo (não mais escritas em L^2), são escritas como

$$|\chi\rangle = A_{N+1} [\Phi_0 \varphi], \quad (4.49)$$

onde φ representa uma função de onda do contínuo (não L^2), da partícula incidente, a condição $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$ não é mais satisfeita. Desta forma, precisamos impôr condições de contorno para resolvermos o elemento de matriz

$$\langle \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \left[\hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right] | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle. \quad (4.50)$$

O parâmetro a agora é escolhido de tal forma que o princípio variacional $A^{(+)}\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = VS_{\vec{k}_i}$ (equação 4.34) seja mantido, o que é feito, se e somente se, $a = N+1$ tal que o elemento de matriz da expressão (4.50) para funções do tipo (4.49) seja nulo [22, 24]. Desta forma, a expressão variacional para a amplitude de espalhamento pode ser escrita de forma análoga a escrita na equação 4.22 para o caso de um único canal, ou seja

$$[f] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_i} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{m,n} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (4.51)$$

com

$$d_{m,n} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle, \quad (4.52)$$

tal que $A^{(+)}$ agora é dada pela equação 4.48 com o valor de $a \equiv N+1$.

O conjunto de funções de base $\{\chi_m\}$ é usado na expansão da função de espalhamento. As funções de base do tipo Gaussianas Cartesianas usadas para representar $\{\chi_m\}$ são analiticamente dadas por

$$\lambda_{\ell mn}^{(\alpha \vec{A})} = N_{\ell mn} (x - A_x)^\ell (y - A_y)^m (z - A_z)^n e^{-\alpha |\vec{r} - \vec{A}|^2}. \quad (4.53)$$

A escolha das funções de base do tipo Gaussianas Cartesianas possibilitam o cálculo analítico de todos os elementos de matriz para a amplitude de espalhamento exceto para o termo $\langle \chi_m | V G_P^{(+)} V | \chi_n \rangle$ que é obtido através das quadraturas numéricas de Gauss-Legendre. Analisando mais detalhadamente este termo temos que a função de Green $G_P^{(+)}$ é

$$G_P^{(+)} = P G_0^{(+)} = \sum_{\ell}^{abertos} |\Phi_{\ell}\rangle \langle \Phi_{\ell}| (E - H_N - T_{N+1} + i\epsilon)^{-1}, \quad (4.54)$$

ou ainda levando em conta que o autovalor de Φ_{ℓ} é E_{ℓ} pode se escrever

$$G_P^{(+)} = \sum_{\ell}^{abertos} \frac{|\Phi_{\ell}\rangle \langle \Phi_{\ell}|}{(E - E_{\ell} - T_{N+1} + i\epsilon)}. \quad (4.55)$$

Da conservação de energia $E = E_{\ell} + k_{\ell}^2/2$, ou seja

$$k_{\ell}^2 = 2(E - E_{\ell}), \quad (4.56)$$

tal que se tenha

$$G_P^{(+)} = \sum_{\ell}^{abertos} \frac{|\Phi_{\ell}\rangle \langle \Phi_{\ell}|}{(k_{\ell}^2/2 - T_{N+1} + i\epsilon)}. \quad (4.57)$$

Inserindo a relação de completeza para as ondas planas

$$\int d\vec{k} |\vec{k}\rangle \langle \vec{k}| = 1,$$

tem-se que

$$G_P^{(+)} = \sum_{\ell}^{abertos} \int d\vec{k} \frac{|\Phi_{\ell}\rangle \otimes |\vec{k}\rangle \langle \vec{k}| \otimes \langle \Phi_{\ell}|}{[(k_{\ell}^2 - k^2)/2 + i\epsilon]} = \sum_{\ell}^{abertos} \int d\vec{k} \frac{|\Phi_{\ell}\vec{k}\rangle \langle \vec{k}\Phi_{\ell}|}{[(k_{\ell}^2 - k^2)/2 + i\epsilon]}, \quad (4.58)$$

onde foi usado o fato que $T_{N+1}|\vec{k}\rangle = (k^2/2)|\vec{k}\rangle$.

Escrevendo a função de Green na forma de soma do seu resíduo (*res*) mais valor principal (*pri*) [25] como

$$G_P^{(+)} = G_P^{res} + G_P^{pri}, \quad (4.59)$$

G_P^{res} é chamado de *on-shell*, G_P^{pri} de *off-shell* e suas expressões analíticas são dadas por

$$G_P^{res} = i\pi \sum_{\ell}^{abertos} k_{\ell} \int d\hat{k}_{\ell} |\Phi_{\ell}\vec{k}_{\ell}\rangle \langle \vec{k}_{\ell}\Phi_{\ell}|, \quad (4.60)$$

e

$$G_P^{pri} = \sum_{\ell}^{abertos} \text{Princ} \left\{ \int_0^{\infty} dk \frac{k^2}{(k_{\ell}^2 - k^2)/2} \int d\hat{k} |\Phi_{\ell} \vec{k}\rangle \langle \vec{k} \Phi_{\ell}| \right\}, \quad (4.61)$$

tal que $VG_P^{(+)}$ seja escrito como

$$\langle \chi_m | VG_P^{(+)} V | \chi_n \rangle = \langle \chi_m | VG_P^{\text{res}} V | \chi_n \rangle + \langle \chi_m | VG_P^{\text{pri}} V | \chi_n \rangle, \quad (4.62)$$

onde

$$\langle \chi_m | VG_P^{\text{res}} V | \chi_n \rangle = i\pi \sum_{\ell}^{abertos} k_{\ell} g_{m,n}^{\ell}(k_{\ell}), \quad (4.63)$$

e

$$\langle \chi_m | VG_P^{\text{pri}} V | \chi_n \rangle = \sum_{\ell}^{abertos} \text{Princ} \left\{ \int_0^{\infty} dk \frac{k^2}{(k_{\ell}^2 - k^2)/2} g_{m,n}^{\ell}(k) \right\}, \quad (4.64)$$

pois

$$g_{m,n}^{\ell}(k) = \int d\hat{k} \langle \chi_m | V | \Phi_{\ell} \vec{k} \rangle \langle \vec{k} \Phi_{\ell} | V | \chi_n \rangle. \quad (4.65)$$

Estas integrais, com origem no cálculo dos elementos de matriz para o operador de Green e no numerador da expressão variacional da amplitude de espalhamento, são calculadas numericamente através de uma quadratura de Gauss-Legendre demandando tempo computacional considerável. As integrais, de uma forma geral, envolvidas no cálculo da amplitude de espalhamento podem ser escritas como soma de integrais primitivas de dois elétrons na forma

$$\langle \alpha \beta | V | \gamma \vec{k} \rangle = \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \alpha(\vec{r}_1) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_{1,2}|} \beta(\vec{r}_1) \gamma(\vec{r}_2). \quad (4.66)$$

onde $\alpha(\vec{r}_1)$, $\beta(\vec{r}_1)$ e $\gamma(\vec{r}_2)$ são funções do tipo Gaussianas Cartesianas que representam os orbitais espaciais dos elétrons da molécula e do contínuo e $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_2)$ a onda plana. Os cálculos destas integrais, chamadas de *integrais primitivas*, são feitos sobre todas as combinações possíveis de α , β e γ e para várias direções e módulos de \vec{k} . Integrais como estas aparecem em um número considerável o que faz com que o método SMC seja computacionalmente caro.

4.4 Pseudopotenciais

Felizmente a redução do número destas integrais primitivas pode ser feita usando-se os pseudopotenciais, que levam em conta somente os elétrons de valência da molécula mais um potencial efetivo. O núcleo mais os elétrons de caroço (próximos ao núcleo e mais fortemente ligados) de cada átomo da molécula são substituídos por um pseudopotencial. A utilização destes pseudopotenciais diminui o número de integrais pois o número de funções de base necessárias para descrever o alvo é reduzido (somente se descrevem os elétrons de valência). Uma outra vantagem é que as funções mais próximas do núcleo que descrevem os elétrons do caroço e que são difíceis de serem descritas não são mais necessárias (estas funções do caroço necessitam de uma grande quantidade de funções de base do tipo Gaussianas Cartesianas) - ver figura 4.1.

Em particular, os pseudopotenciais que conservam a norma (“*norm conserving*”) [26] possuem propriedades interessantes e que podem ser usados em potenciais mais complexos, como no espalhamento de elétrons por moléculas. Como características temos:

- O pseudoautovalor de energia de valência é igual ao real para uma dada configuração atômica escolhida;
- A pseudofunção de onda é igual à função de onda real (desde que ambas estejam normalizadas), a partir de um certo “raio de caroço” (R_c) - ver figura 4.1;
- A integral de 0 a r da pseudodensidade de carga e a densidade de carga real são iguais para $R \geq R_c$ - ver figura 4.2. Esta é a propriedade chamada de *conservação da norma*;

Desta forma, as propriedades de espalhamento do pseudopotencial têm o mesmo comportamento em relação à energia que as do potencial real (em primeira ordem) [27].

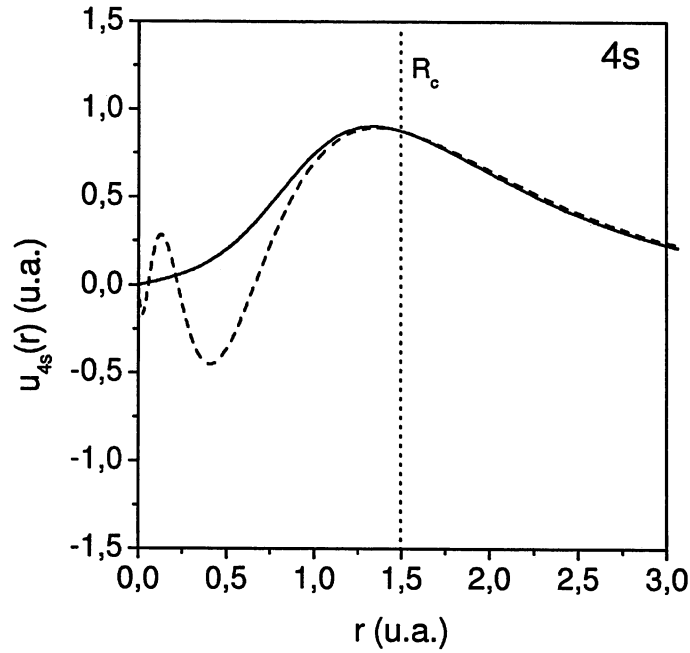


Figura 4.1: Linha tracejada: “todos” os elétrons; Linha cheia: pseudopotencial; Linha de pontos (vertical): delimitação do raio de caroço (R_c). Comparação da função de onda entre um orbital 4s sem e com o uso dos pseudopotenciais para o átomo de Kriptônio. A partir de um certo “raio de caroço” (R_c) a pseudofunção de onda é igual a função de onda real. Os nós, difíceis de serem construídos pela função que descreve o orbital, agora não mais aparecem.

No presente trabalho utilizamos os pseudopotenciais de G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schlüter (BHS) [7], que são uma extensão dos pseudopotenciais desenvolvidos por D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang [28] que incluem efeitos relativísticos. Os pseudopotenciais foram implementados no método Hartree-Fock e no método SMC por M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira e M. A. P. Lima [29, 30].

As integrais que envolvem o potencial elétron-núcleo e os orbitais atômicos tem o aspecto geral da forma

$$V_{\mu\nu}^{núcleo} = \int d\vec{r} \phi_{\mu} \left[-\frac{Z}{r} \right] \phi_{\nu} \quad (4.67)$$

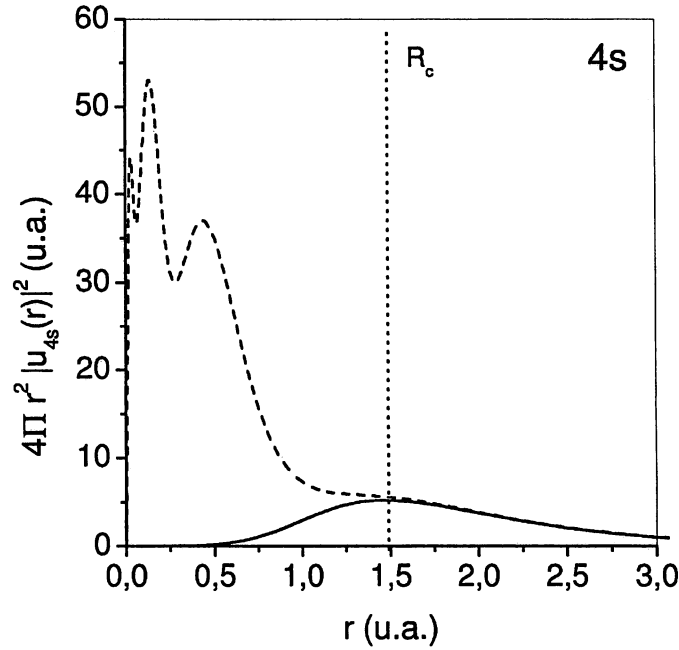


Figura 4.2: Linha tracejada: “todos” os elétrons; Linha cheia: pseudopotencial; Linha de pontos (vertical): delimitação do raio de caroço (R_c). Comparação da densidade de carga entre um orbital 4s sem e com o uso dos pseudopotenciais para o átomo de Kriptônio. A partir de um certo “raio de caroço” (R_c) a densidade de carga da pseudofunção de onda é igual a densidade de carga para a função de onda real.

e que são substituídas por

$$V_{\mu\nu}^{pp} = \int d\vec{r} \phi_\mu \hat{V}_{pp} \phi_\nu. \quad (4.68)$$

Onde o potencial nuclear $-\frac{Z}{r}$ é substituído pelo pseudopotencial \hat{V}_{pp} .

No método SMC, as integrais que envolvem o orbital atômico, a onda plana e o potencial nuclear

$$V_{\vec{k}\nu}^{nucleo} = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left[-\frac{Z}{r} \right] \phi_\nu \quad (4.69)$$

são substituídas também pelas integrais que envolvem \hat{V}_{pp}

$$V_{\vec{k}\nu}^{pp} = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{V}_{pp} \phi_\nu. \quad (4.70)$$

Nestas equações \hat{V}_{pp} é descrito como

$$\hat{V}_{pp} = \hat{V}_{core} + \hat{V}_{ion} \quad (4.71)$$

onde

$$\hat{V}_{core} = -\frac{Z_v}{r} \sum_{i=1}^2 c_i \text{erf}(\rho_i^{1/2} r) \quad (4.72)$$

e

$$\hat{V}_{ion} = \sum_{n=0}^1 \sum_{j=1}^3 \sum_{\ell=0}^2 A_{nj\ell} r^{2n} \exp(-\sigma_{j\ell} r^2) \sum_{m=-\ell}^{+\ell} |\ell m\rangle \langle \ell m|. \quad (4.73)$$

Os parâmetros $A_{nj\ell}$, $\sigma_{j\ell}$, c_i e ρ_i estão tabelados no artigo de BHS [7]. No operador \hat{V}_{pp} estão contidas todas as interações do núcleo atômico e dos elétrons de caroço com os elétrons de valência. Ou seja, este operador representa o potencial produzido pelo átomo a menos de seus elétrons de valência.

4.5 Dissociação por Captura de Elétron

Em espalhamento de elétrons por moléculas, é possível que o elétron seja capturado temporariamente, isto é, formando uma ressonância mas sendo liberado após um tempo de vida curto - se comparado ao tempo dos movimentos nucleares. Se o ânion formado nesta colisão possui energia acima do limite de estabilidade, este eventualmente decai em uma molécula neutra mais um elétron. Sob certas circunstâncias o tempo de vida desta ressonância pode ser longo. Em particular, se há uma demora na conformação desta nova configuração, na qual a molécula passa de seu estado neutro para um estado de ânion, e existem poucos modos vibracionais de baixa frequência entre aqueles em que a energia possa ser dispersada, então o tempo de vida do elétron incidente aprisionado torna-se muito longo e, por conseguinte, o tempo de vida do ânion aumenta. Desta forma existe uma grande probabilidade que o ânion seja permanentemente estabilizado, sendo que a distinção entre o estado temporário e o permanente é difícil de se caracterizar. Em algumas situações, íons negativos, que são fragmentos da molécula original, podem surgir no processo de colisão. São justamente nestas situações que as ressonâncias funcionam como um processo importante na geração de íons para os plasmas frios.

O processo de *dissociação por captura* de um elétron e^- sobre uma molécula

AB pode ocorrer da seguinte maneira



de tal forma que isto possa ocorrer quando o elétron incidente possui energia acima do limite de dissociação do ânion. Se chamarmos de E_i a energia do elétron incidente e d_{AB} a energia de dissociação da ligação $A-B$ no ânion, então requeremos para esta dissociação por captura que $E_i > d_{AB} - AE$, onde AE é a afinidade eletrônica de uma das moléculas.

A dissociação por captura é freqüentemente observada em ressonâncias nas seções de choque elásticas, pois a presença da ressonância aumenta a probabilidade de que a molécula atinja a nova configuração AB^- mais estável do que $A^- + B$ antes da saída do elétron. O processo de dissociação é muito importante, principalmente para situações em que as energias envolvidas estão abaixo das excitações eletrônicas reais, sendo no geral o único mecanismo pelo qual uma molécula pode sofrer a quebra de suas ligações e que pode ser detectado nas seções de choque. Mais ainda, estas dissociações geralmente produzem fragmentos neutros ou íons, sendo então estas uma das principais maneiras para a formação de plasmas frios. No próximo capítulo teremos a oportunidade de analisar o trifluoreto de nitrogênio (NF_3) onde esta dissociação por captura de elétron é um dos fatores que possibilita a quebra da molécula para a formação dos íons F^- .

4.6 Aproximação Estático-Troca

Na resolução da equação de Schrödinger para o problema de espalhamento de elétrons por moléculas, usamos para o potencial a *aproximação estático-troca*, onde somente o processo elástico é descrito e os efeitos levados em conta são a troca entre o elétron incidente e um dos elétrons da molécula e o efeito coulombiano (efeito direto). Nesta aproximação não existem outros efeitos de correlação levados em conta tais como excitações eletrônicas ou efeitos de polarização. A função de onda

do espalhamento para os $(N + 1)$ elétrons será então descrita por uma função estatístico-troca (ET) antissimetrizada, que será usada em particular no método SMC, como

$$\chi_m = A_{N+1} [\Phi_0 \varphi_m], \quad (4.75)$$

onde Φ_0 representa a função de onda da molécula no seu estado fundamental (N elétrons), φ_m é um orbital do espaço de configuração que representa o elétron do contínuo e A_{N+1} é o operador de antissimetrização para as $(N + 1)$ partículas dado por

$$A_{N+1} = \frac{1}{\sqrt{(N+1)!}} \sum_{q=1}^{(N+1)!} \epsilon_q Q \quad (4.76)$$

aqui ϵ_q é o sinal de permutação e Q é o operador de permutação. O produto antissimetrizado dado pela equação 4.75 define o espaço de configuração.

4.7 Polarização

No capítulo 3 a molécula foi descrita no seu estado fundamental (Φ_0) sem quaisquer modificações espaciais no seu espaço de configuração para os elétrons do alvo devidas ao elétron incidente. Ou seja, a molécula é “atingida” pelo elétron mas se mantém “congelada” durante e após a incidência do elétron.

Em um modelo que procure descrever melhor a colisão, o “congelamento” acima deve ser evitado e busca-se agora descrever o evento de forma mais completa levando em conta os efeitos do elétron incidente sobre a molécula. A influência devido ao elétron incidente só ocorre quando este incide com energia muito baixa, isto é, quando a energia do elétron é menor que 10 eV. Desta forma, os elétrons constituintes possuem baixa energia cinética o que faz com que estes sejam sentidos de forma mais intensa pela molécula. Como consequência direta disto, a nuvem eletrônica da molécula se distorce (polariza) resultando num momento de dipolo induzido. Qualitativamente, isto é análogo ao átomo de Hidrogênio submetido a um campo elétrico externo, o qual produz uma distribuição assimétrica da carga em torno do núcleo, ou seja, a

nuvem eletrônica é atraída na direção do campo elétrico e se deforma. Dizemos que a molécula está *polarizada*. Esta polarização se manifesta, no nosso modelo, pelo acesso aos estados virtuais da molécula que são energeticamente inacessíveis (canais fechados). Após a retirada do campo elétrico externo, a molécula volta a sua configuração inicial.

O espaço de configuração obtido pelo método Hartree-Fock pode descrever a molécula no estado fundamental ou em estados (virtuais) excitados do alvo. Porém, até o momento, as interações destes estados excitados com o elétron do contínuo não foram incluídas na descrição da função de onda de espalhamento. O espaço de configuração para o espalhamento elétron-molécula, onde a molécula no estado fundamental interage com o elétron do contínuo, tem sido descrito na aproximação estático-troca como (equação 4.75)

$$\chi_m = A_{N+1} [\Phi_0 \varphi_m]. \quad (4.77)$$

Na aproximação estático-troca com polarização o espaço de configuração é ampliado pela inclusão das configurações dos estados virtuais excitados que interagem com o elétron do contínuo. Desta forma, o espaço de configuração é aumentado levando em conta também os estados excitados (virtuais) do alvo e sua interação com o elétron incidente temos

$$\chi_n = A_{N+1} [\Phi_i \varphi_n], \quad (4.78)$$

onde A_{N+1} possui o mesmo significado dado na equação 4.77 (ou 4.75) mas Φ_i representa a função de onda da molécula (N elétrons) com uma excitação simples virtual do i -ésimo elétron de um dos seus orbitais ocupados para um dos orbitais virtuais. Estes orbitais virtuais são inacessíveis nas simples colisões (canais fechados) e são construídos de forma a interagirem com o orbital virtual φ_n que representa o elétron do contínuo.

4.8 Mudança do Referencial da Molécula para o Referencial do Laboratório

Até o momento, a amplitude de espalhamento foi descrita como o processo que envolve um elétron com momento linear $\hbar\vec{k}_i$ que incide sobre uma molécula no estado inicial Φ_0 e sai com momento linear $\hbar\vec{k}_n$ deixando a molécula no estado final Φ_n . O referencial adotado foi o do alvo (*body-frame*) e com a amplitude de espalhamento associada que chamaremos de f^B , definida em relação aos eixos principais de simetria da molécula. No entanto, para obtermos comparações coerentes com as medidas feitas no referencial de laboratório (*lab-frame*) – ver figura 2.3 – devemos escrever a amplitude f^B em termos do referencial de laboratório f^L . Convenciona-se adotar o eixo Z como a direção de incidência do feixe de elétrons.

As idéias que seguem [31, 32] fazem esta mudança do referencial da molécula para o do laboratório para as amplitudes de espalhamento através de expansão dos momentos lineares em momentos angulares (ondas parciais) e por matrizes de rotação de *Wigner* [13].

Escrevendo a amplitude de espalhamento da equação (4.51), que está no referencial da molécula, como

$$f^{smc}(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = \langle \hat{k}_f | f(k_f, k_i) | \hat{k}_i \rangle = \langle \hat{k}_f | f | \hat{k}_i \rangle, \quad (4.79)$$

onde os vetores de ondas planas (\vec{k}_i, \vec{k}_f) são definidos em relação ao *body-frame* através de quadraturas angulares $\{(\theta_i, \phi_i), (\theta_f, \phi_f)\}$. Para tal pode-se imaginar o hemisfério de uma superfície esférica sendo preenchida pela varredura destas quadraturas ($0 \leq \theta \leq \pi$ e $0 \leq \phi \leq 2\pi$), onde os pontos do outro hemisfério são obtidos por conjugação complexa.

Definimos no referencial da molécula (*body-frame*) um sistema de coordenadas (X, Y, Z) e no referencial do laboratório (*lab-frame*) um sistema de coordenadas rotacionado em relação ao *body-frame* por (X', Y', Z') e, fazendo a expansão de f^{smc} da igualdade (4.79) em ondas parciais (momento angular), em relação a \vec{k}_f [32].

Usando a relação para ondas expandidas em harmônicos esféricos [14]

$$\sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} Y_{\ell}^m(\hat{k}_f) Y_{\ell}^{m*}(\hat{k}_i) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} |\ell, m\rangle \langle \ell, m| = 1, \quad (4.80)$$

aqui o limite ∞ será substituído por $\ell_{\text{máx}}$, pois para o método numérico isto é mais conveniente. Para $\ell_{\text{máx}} = 10$ já temos uma boa descrição da função de onda de espalhamento. Inserindo (4.80) em (4.79) tem-se

$$f^{smc}(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = \sum_{\ell=0}^{\ell_{\text{máx}}} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} \langle \hat{k}_f | \ell, m \rangle \langle \ell, m | f | \hat{k}_i \rangle = \sum_{\ell=0}^{\ell_{\text{máx}}} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} f_{\ell, m}(k_f, \vec{k}_i) Y_{\ell}^m(\hat{k}_f), \quad (4.81)$$

onde $f_{\ell, m}(k_f, \vec{k}_i) = \langle \ell, m | f | \hat{k}_i \rangle$.

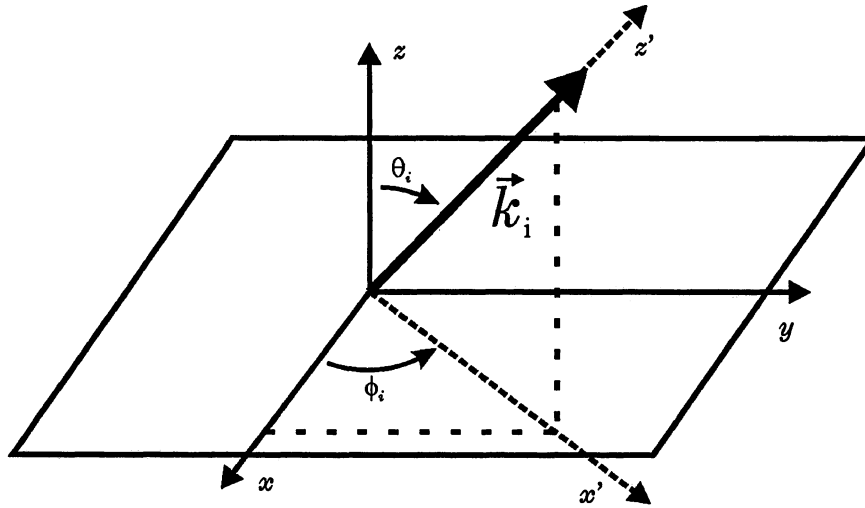


Figura 4.3: Rotações de Euler realizadas do referencial da molécula (X, Y, Z) para o referencial do laboratório (X', Y', Z'). O vetor \vec{k}_i apresentado na figura mostra a direção de incidência do elétron do contínuo já rotacionado.

Fazendo agora a rotação do referencial, escolhem-se os ângulos de *Euler* (ver figura 4.3) em relação ao *lab-frame*. Escolhendo estes ângulos como $\alpha = \phi_i$, $\beta = \theta_i$ e $\gamma = 0$ tal que se obtenha o sistema (X', Y', Z') rotacionado em relação a (X, Y, Z) onde o eixo Z' coincide com a direção de \vec{k}_i . Utilizando as matrizes de rotação de Wigner $D_{m, m'}^{(\ell)}(\alpha, \beta, \gamma)$, que giram as harmônicas esféricas Y_{ℓ}^m tal que [13]

$$Y_{\ell}^m(\hat{k}'_f) = \sum_{\mu} D_{\mu, m'}^{(\ell)}(\alpha, \beta, \gamma = 0) Y_{\ell}^{\mu}(\hat{k}_f), \quad (4.82)$$

e usando

$$\sum_{m'} D_{m',m}^{\ell*}(\alpha, \beta, \gamma = 0) D_{m',m''}^{\ell}(\alpha, \beta, \gamma = 0) = \delta_{m,m''}, \quad (4.83)$$

pode-se inverter a relação anterior para

$$Y_{\ell}^{\mu}(\hat{k}_f) = \sum_{m'} D_{m',\mu}^{\ell*}(\alpha, \beta, \gamma = 0) Y_{\ell}^{m'}(\hat{k}'_f), \quad (4.84)$$

onde agora a amplitude de espalhamento (equação 4.81) no *lab-frame* é escrita como

$$f^L(\hat{k}'_f, \vec{k}_i) = \sum_{\ell,m,\mu} f_{\ell,m}(k_f, \vec{k}_i) D_{m,\mu}^{\ell*}(\alpha, \beta, \gamma = 0) Y_{\ell}^{\mu}(\hat{k}'_f). \quad (4.85)$$

Já se tem, da expressão acima, a amplitude de espalhamento expandida em ondas parciais em relação a \vec{k}'_f no *lab-frame*.

Expandindo a amplitude de espalhamento no *lab-frame* agora em ondas harmônicas esféricas \vec{k}_i e usando a mesma relação de completeza para \hat{k}_i tem-se

$$f^{smc}(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = \sum_{\ell=0}^{\ell_{\max}} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} \sum_{\ell'=0}^{\ell'_{\max}} \sum_{m'=-\ell'}^{+\ell'} f_{\ell,m}^{\ell',m'}(k_f, k_i) Y_{\ell}^m(\hat{k}_f) Y_{\ell'}^{m'*}(\hat{k}_i) \quad (4.86)$$

onde

$$f_{\ell,m}^{\ell',m'}(k_f, k_i) = \int d\hat{k}_i \int d\hat{k}_f Y_{\ell}^{m*}(\hat{k}_f) f^{smc}(\vec{k}_f, \vec{k}_i) Y_{\ell'}^{m'}(\hat{k}_i), \quad (4.87)$$

onde agora a expressão acima nos fornece a amplitude de espalhamento expandida em ondas parciais em relação a \vec{k}_i e \vec{k}_f [33].

Após, também, o uso das matrizes de rotação de Wigner, para \vec{k}_i tem-se por fim

$$f^L(\hat{k}'_f, \vec{k}_i) = \sum_{\ell,\mu} \sum_{\ell',\mu'} f_{\ell,m}^{\ell',m'}(k_f, k_i) Y_{\ell}^{\mu}(\hat{k}'_f) Y_{\ell'}^{\mu'*}(\hat{k}_i). \quad (4.88)$$

A seção de choque diferencial (SCD) é escrita como

$$\sigma_{\text{dcs}}(\hat{k}'_f; k_f, k_i) = \frac{1}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} \int d\hat{k}_i \left| f^L(\vec{k}'_f, \vec{k}_i) \right|^2, \quad (4.89)$$

onde a integração em \hat{k}_i representa a média sobre todas as orientações aleatórias das moléculas. Isto é equivalente a manter a molécula fixa e variar as direções de incidência do feixe de partículas.

A seção de choque integral (SCI) na representação de momento linear é descrita por

$$\sigma_{int}(k_f, k_i) = \frac{1}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} \int \int d\hat{k}_i d\hat{k}_f \left| f^{smc}(\vec{k}_f, \vec{k}_i) \right|^2, \quad (4.90)$$

sendo que para a expansão obtida da equação (4.86) e inserida na equação 4.90 fornece

$$\sigma_{int}(k_f, k_i) = \frac{1}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} \sum_{\ell=0}^{\ell_{máx}} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} \sum_{\ell'=0}^{\ell'_{máx}} \sum_{m'=-\ell'}^{+\ell'} \left| f_{\ell,m}^{\ell',m'}(k_f, k_i) \right|^2, \quad (4.91)$$

ou ainda inserindo nesta a equação (4.88), tem-se finalmente

$$\sigma_{int}(\theta'_f; k_f, k_i) = \frac{1}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} \sum_{\ell', \ell, \mu} \sum_{\ell'', \mu''} f_{\ell', \mu}^{\ell'', \mu''*}(k_f, k_i) f_{\ell, \mu}^{\ell'', \mu''}(k_f, k_i) P_{\ell}^{\mu}(\theta'_f) P_{\ell'}^{\mu}(\theta'_f). \quad (4.92)$$

onde P_{ℓ}^{μ} representa os polinômios de Legendre associados.

Capítulo 5

Molécula NF_3

A importância da molécula do NF_3 (trifluoreto de nitrogênio) nos processos de produção de plasmas frios pode ser encontrada em diversas fontes na literatura [34]. O NF_3 tem sido usado como alternativa para os gases de corrosão no lugar dos perfluorcarbonos comuns (*perfluorocarbon* - PCF) por duas principais razões, *i*) não há formação de resíduos poliméricos durante a corrosão e *ii*) é ambientalmente menos poluente que os PCF's [35]. Também tem sido usado em experimentos de descargas de plasmas na limpeza dos substratos a base de elementos tais como UO_2 [36].

Apesar da importância da molécula do NF_3 em aplicações tecnológicas, pouco se conhece a respeito dos processos de colisão $e^- - \text{NF}_3$. Relativo ao espalhamento a baixas energias pela molécula do NF_3 , podem ser citados os trabalhos em colisões $e^- - \text{NF}_3$ elásticas e inelásticas por Rescigno [2] e os experimentos de Boesten *et al.* [1] sobre colisões vibracionais elásticas e inelásticas de $e^- - \text{NF}_3$. Ambos os trabalhos reportaram a formação de uma ressonância de forma durante a colisão. Pode-se citar também cálculos de seções de choque de ionização do NF_3 [37], experimentos sobre dissociações do NF_3 por impacto e captura de elétrons [38, 39], cálculos de potenciais de ionização adiabáticos e entalpias de formação [40]. Têm sido encontrados nestes experimentos possíveis ligações dissociativas por captura de elétrons que produzem íons F^- , sendo este o canal dominante no processo [38]. Íons F_2^- e NF_2^- também são

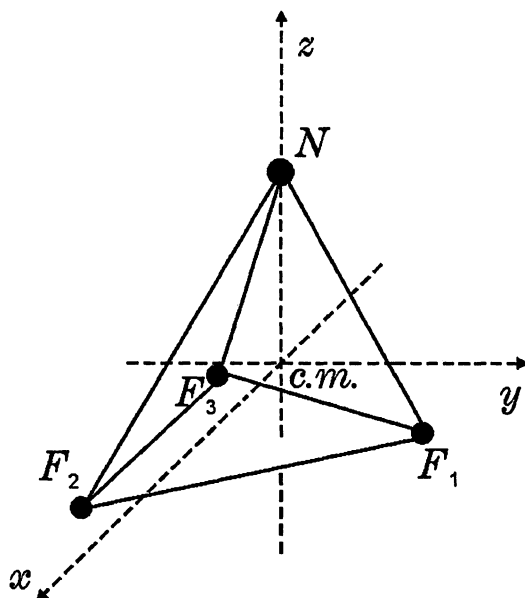


Figura 5.1: NF_3 - Representação espacial - Grupo C_{3v} . A base da molécula é composta por átomos de Flúor que formam um triângulo equilátero.

criados, mas em menor quantidade [38, 39].

Nas colisões elétron-molécula, o processo de captura eletrônica aparece como uma ressonância de forma ou como um ânion de estado temporário formado durante a colisão. Boesten *et al.* reportaram a existência de uma ressonância de forma na seção de choque elástica em 3 eV. Rescigno encontrou uma ressonância de forma em sua seção de choque de transferência de momento (SCTM) em 5,5 eV. Contudo, ele não discutiu a qual simetria do grupo C_{3v} pertencia esta ressonância. Baseado neste resultado, Rescigno foi inclinado a acreditar que esta ressonância de forma é a responsável pela dissociação por captura de elétron no NF_3 ao longo da ligação N-F. Boesten *et al.* encontraram nas funções de excitações vibracionais uma ressonância de forma em 3 eV e atribuíram esta à representação E do grupo de simetria C_{3v} . Apresentamos neste capítulo estudos complementares aos trabalhos existentes na literatura. Estes são os cálculos das seções de choque para espalhamento elástico a baixas energias (até 50 eV) por moléculas do NF_3 . Os cálculos envolvendo as seções de choque diferencial, integral total e por simetria e de transferência de

momento foram realizados usando o método Multicanal de Schwinger (SMC) com pseudopotenciais, já revistos em capítulo anterior. Estes cálculos foram executados usando-se as aproximações de Born-Oppenheimer de núcleos fixos com as aproximações estático-troca (SE) e estático-troca com polarização (SEP) para o espaço de configuração.

Assim sendo, procuramos produzir dados confiáveis sobre as seções de choque dentro do intervalo de energias onde a aproximação estático-troca funciona e também exploramos a ressonância de forma encontrada no canal elástico.

5.1 Procedimentos de Computação

Os cálculos relativos a colisão e^- -NF₃ foram realizados para núcleos fixos na aproximação estático-troca (SE), com a molécula em seu estado fundamental e na geometria de equilíbrio com $R(N-F) = 1,365 \text{ \AA}$ e $\angle(FNF) = 102,3^\circ$ [1, 2]. Na figura 5.1 temos uma representação espacial desta molécula que pertence ao grupo C_{3v} .

As seções de choque foram obtidas por meio do método multicanal de Schwinger (SMC) com pseudopotenciais. A função de onda $|\Phi_0\rangle$ que descreve o estado fundamental do alvo correspondente a simetria 1A_1 (índice 1 superior provém de $2S+1$ com $S=0$ e A_1 é a representação irreduzível no grupo C_{3v}), foi descrito através de um único determinante de Slater. A molécula do NF₃ possui um total de 26 elétrons de valência (N:[He] $2s^22p^3$ e F:[He] $2s^22p^5$). O conjunto de bases ($6s5p2d$) usadas para descrever o estado fundamental e os orbitais de base de espalhamento, no cálculo estático-troca, estão listados na tabela 5.1 e obtidas de acordo com a descrição dada na referência [41], somente as funções do tipo- d que estão em itálico foram usadas nos cálculos estático-troca (ET).

Este conjunto de base fornece um total de 132 orbitais moleculares, dos quais 13 orbitais moleculares são usados para descrever a função de onda do estado fundamental da molécula para os elétrons de valência como segue: 4 para a representação A_1 , 4 para cada componente da representação duplamente degenerada E e 1 para a

	N	F	
tipo	expoente	expoente	coeficiente
s	17,569870	12,545580	1,0
s	3,423613	6,272790	1,0
s	0,884301	1,576479	1,0
s	0259045	0,499283	1,0
s	0,053066	0,150680	1,0
s	0,022991	0,077101	1,0
p	7,050692	9,852550	1,0
p	1,910543	2,330403	1,0
p	0,579261	0,462593	1,0
p	0,165395	0,154197	1,0
p	0,037192	0,051399	1,0
<i>d</i>	<i>0,403039</i>	<i>0,790820</i>	<i>1,0</i>
<i>d</i>	<i>0,091192</i>	<i>0,181887</i>	<i>1,0</i>
d	0,114396	0,677371	1,0

Tabela 5.1: Funções do tipo Gaussianas Cartesianas para átomos de Nitrogênio e Flúor de acordo com a equação (4.53) para os elétrons de valência. Funções do tipo-*d* em itálico: usadas somente no estático-troca (ET). Funções do tipo-*d* em negrito: usadas somente no estático-troca com polarização (ETP).

representação A_2 . Os orbitais virtuais são usados para construir o espaço de configurações de acordo com a equação (4.75). Excluimos, em alguns cálculos, a combinação simétrica de funções do tipo- d , representadas por $[(x^2 + y^2 + z^2)\exp(-\alpha r^2)]$ que podem produzir, quando combinadas com funções do tipo- s , estruturas espúrias em nossas seções de choque. Desta forma, eliminamos a dependência linear no conjunto de bases, tal que temos um total de 111 orbitais de espalhamento distribuídos por simetria como segue: 31 para A_1 , 36 para cada componente da simetria E (E_x e E_y) e 8 para A_2 . O valor do momento de dipolo encontrado é de 0,263D, em bom acordo com o valor calculado de 0,282D da referência [2] (erro de $\sim 7\%$) e com valor experimental de 0,235D [42]. Em relação ao experimental nosso resultado apresenta uma discrepância de $\sim 12\%$ e o erro da referência [2] foi de 20 %. Devido a pequena magnitude do momento de dipolo do NF_3 omitimos em nossos cálculos a correção do espalhamento para ℓ grandes no potencial do dipolo [43, 44].

5.2 Resultados

Na figura 5.2 - gráfico (a) - apresentamos a seção de choque integral elástica com o uso da combinação simétrica das funções do tipo- d . Observamos um pico bem intenso produzido em 3 eV, um pico em 7,5 eV e um pico menor em 13 eV. Para verificar a natureza destes picos retiramos as combinações simétricas de funções do tipo- d combinadas com funções do tipo- s . Concluimos, desta forma, que os picos em 3 eV e 13 eV eram espúrios e que o pico em 7,5 eV não é espúrio e este representa uma ressonância de forma de acordo com a previsão de Rescigno. Na figura 5.2 - gráfico (b), apresentamos as seções de choque para as simetrias E, A_1 e A_2 e a seção de choque integral elástica sem o uso das funções do tipo- d . Comparando com o gráfico superior observamos a modificação sensível no pico espúrio (menor intensidade) e melhora na suavidade da curva em 13 eV. Mas agora aparecem dois picos espúrios bem menos intensos, um devido a simetria E_y e outro da E_x para 4 eV e 5 eV respectivamente. Com a informação de em quais energias aparecem os picos

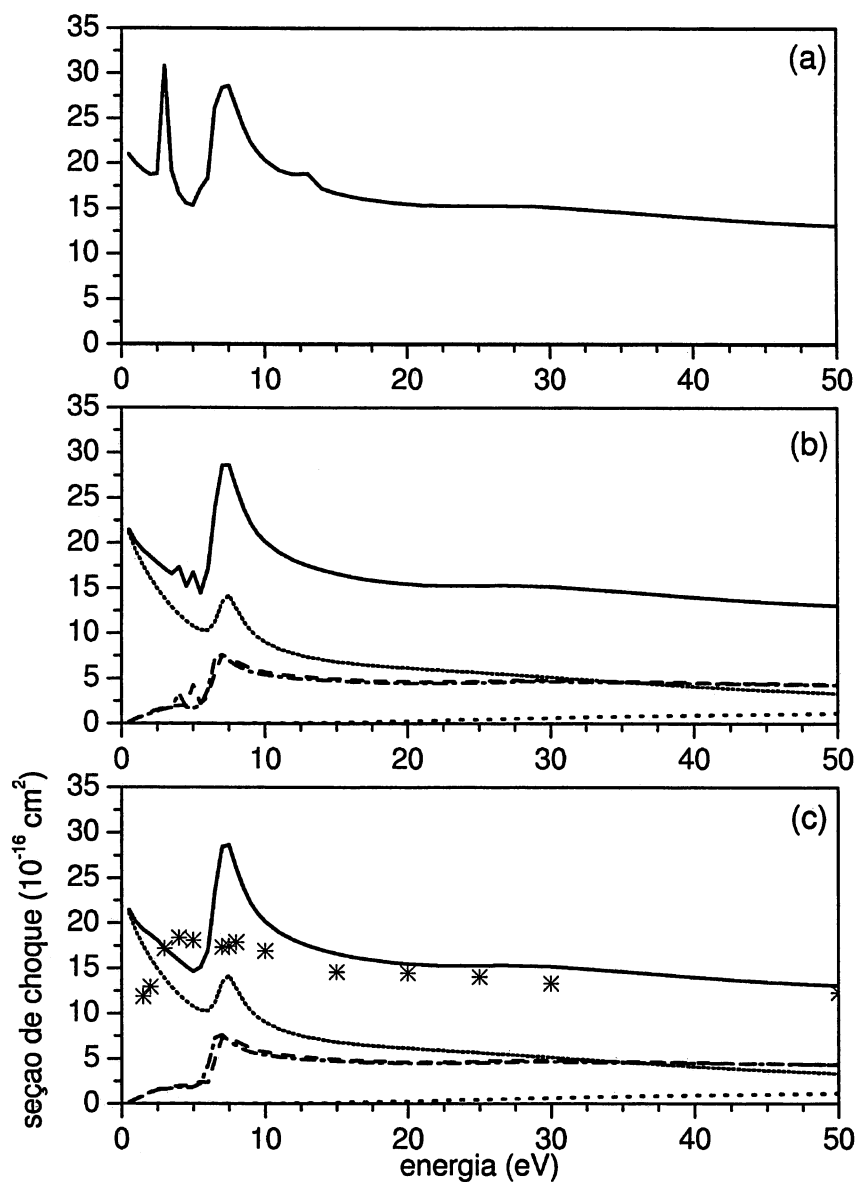


Figura 5.2: NF_3 - Seção de choque integral (SCI) estático-troca (ET). Linha cheia: soma das SCI por simetria; Linha de pontos próximos: simetria A_1 ; Linha de pontos: simetria A_2 ; Linha tracejada: simetria E_x ; Linha traço-ponto: simetria E_y ; Asterisco: dados experimentais de Boesten *et al.* [1]. Gráfico (a): picos espúrios (usando funções do tipo- d combinadas com função do tipo- s); Gráfico (b): picos espúrios menos intensos (sem funções do tipo- d combinadas); Gráfico (c): sem picos espúrios (sem funções do tipo- d combinadas e retiradas configurações que produziavam picos espúrios).

espúrios, conseguimos identificar quais configurações eram as responsáveis por estes picos e retiramos estas configurações, um para cada componente da simetria E. Este procedimento não afetou os resultados finais, possibilitando seções de choque livres destas estruturas, como podemos ver na figura 5.2 - gráfico (c).

A figura 5.2 - gráfico (c) - mostra o resultado dos nossos cálculos da seção de choque integral elástica (SCI) estático-troca (ET) e os resultados experimentais de Boesten *et al.* para as colisões e^- -NF₃. Nossa SCI (linha cheia) fica acima dos dados experimentais para energias acima de 5 eV e mostra uma ressonância de forma em torno de 7 eV. Com a decomposição da SCI por simetrias de acordo com o grupo C_{3v}, mostrada na figura 5.2 - gráfico (c), encontramos duas ressonâncias de forma independentes e pertencentes as representações das simetrias A₁ e E.

Nas figuras 5.3, 5.4 e 5.5 comparamos nossas seções de choque diferenciais (SCD) estático-troca (ET) (linha cheia) com os resultados experimentais SCD de Boesten *et al.* (asteriscos).

Na figura 5.3 apresentamos nossas SCD para energias de 4, 5, 7 e 8 eV. Para as energias de 4 eV e 5 eV, que estão situadas abaixo do pico, encontramos boa concordância entre a teoria e os dados experimentais. As energias de 7, 8 e 10 eV correspondem as regiões do pico de ressonância, e a concordância entre os cálculos teóricos e os experimentais é pobre. Na figura 5.4 mostramos as SCD para as energias de 10, 15, 20 e 25 eV. A figura 5.5 mostra as SCD para 30 e 50 eV. Acima da ressonância de forma temos as energias de 15, 20, 25, 30 e 50 eV. Nestas energias acima de 15 eV encontramos boa concordância entre os nossos resultados e os experimentais.

Na figura 5.6 apresentamos nossa seção de choque de transferência de momento (SCTM) estático-troca (ET) juntamente com os resultados experimentais de Boesten *et al.* e os resultados de Rescigno usando o método complexo de Kohn. Nossa SCTM mostra a mesma forma da ressonância, mas nossa posição da ressonância está deslocada para uma energia mais baixa (cerca de ~ 1 eV) quando comparada com os dados de Rescigno. O valor do pico da ressonância medida por Boesten *et al.*

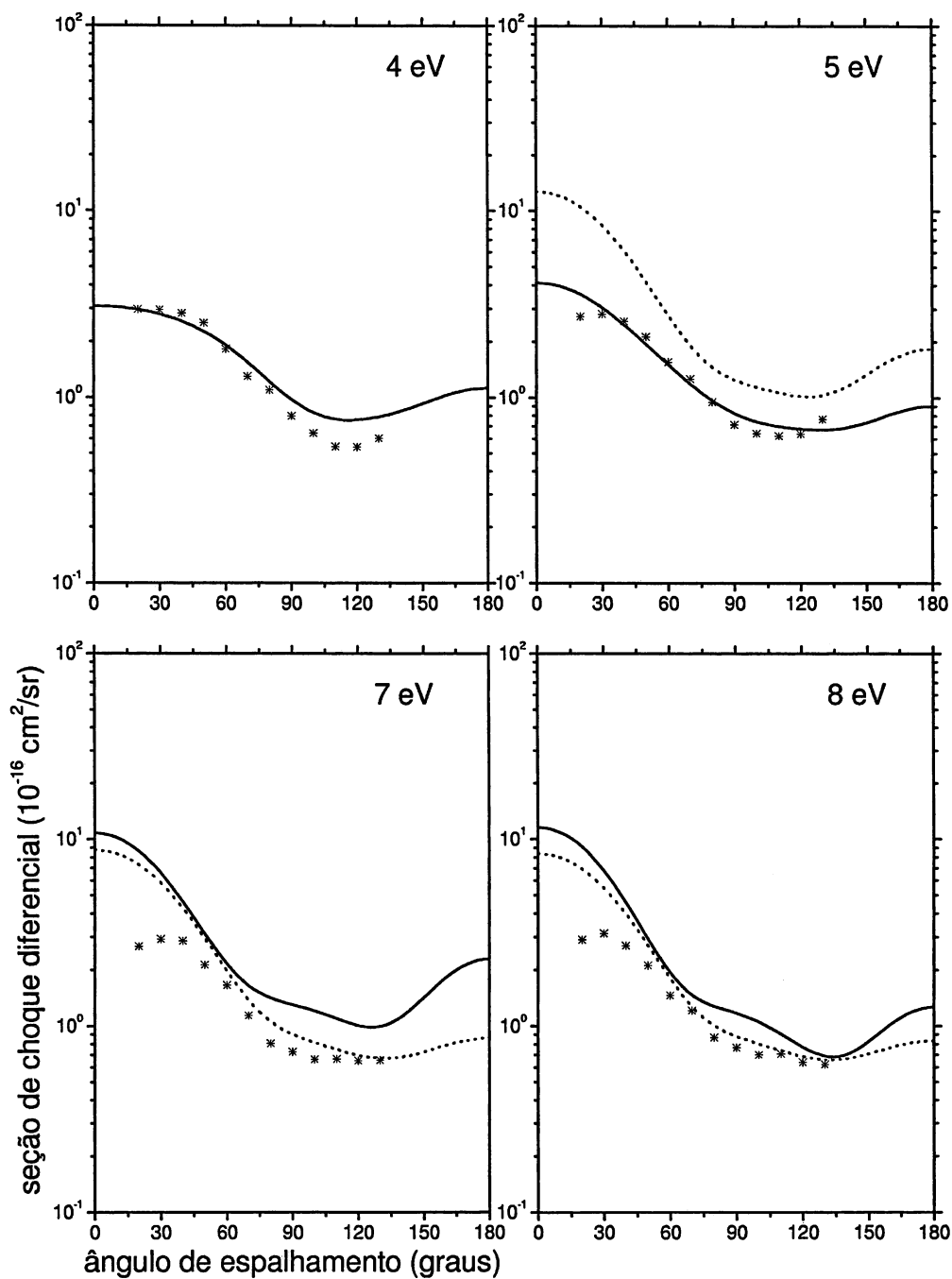


Figura 5.3: NF₃ - Seção de choque diferencial (SCD) para colisão elástica elétron-NF₃ para as energias de impacto do elétron de 4, 5, 7 e 8 eV. Linha cheia: seção de choque diferencial estático-troca; Pontos: seção de choque diferencial estático-troca com polarização; Asterisco: dados experimentais obtidos por Boesten *et al.* [1].

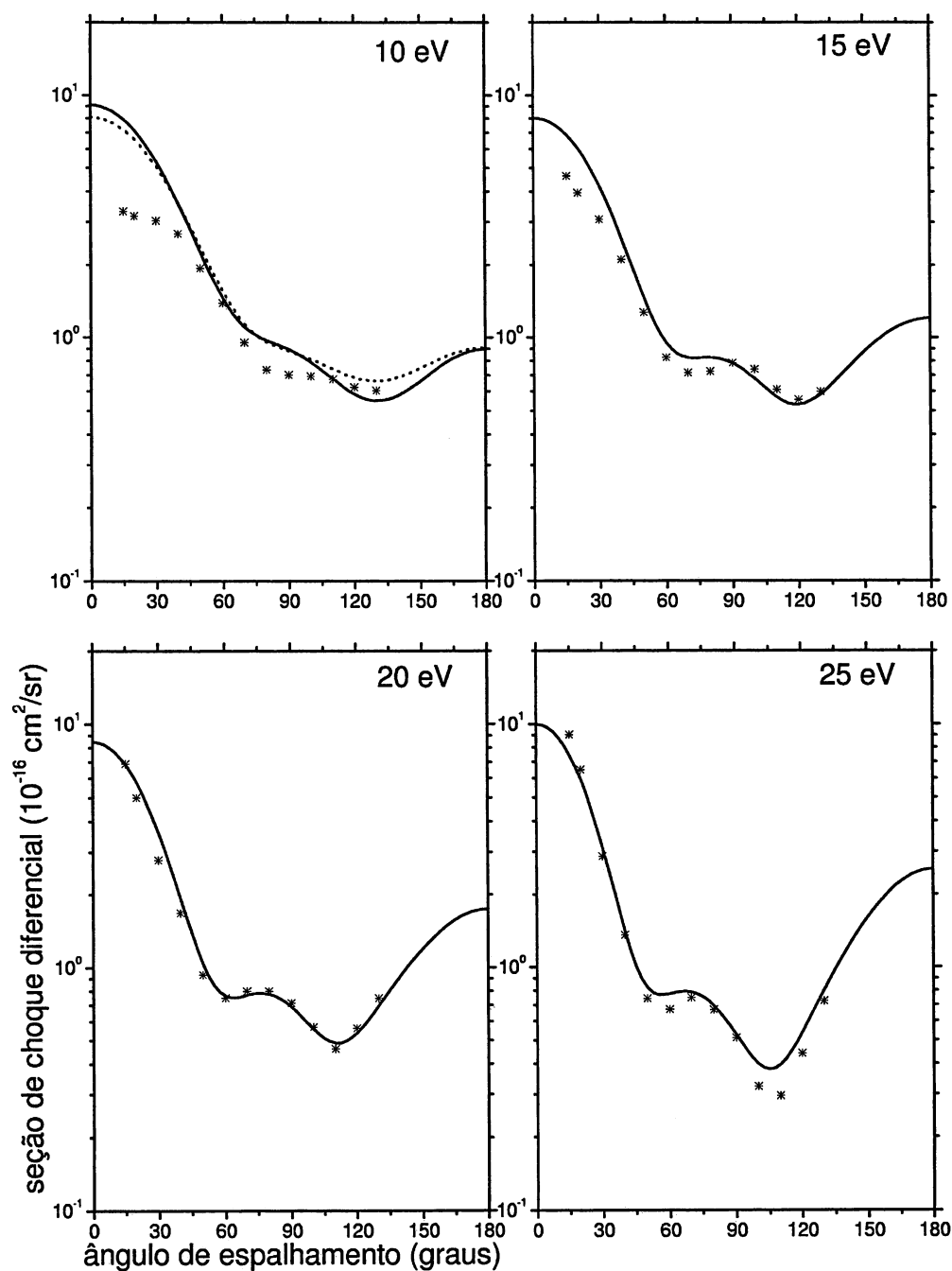


Figura 5.4: NF₃ - Seção de choque diferencial (SCD) para colisão elástica elétron-NF₃ para as energias de impacto do elétron de 10, 15, 20 e 25 eV. Linha cheia: seção de choque diferencial estático-troca; Pontos: seção de choque diferencial estático-troca com polarização; Asterisco: dados experimentais obtidos por Boesten *et al.* [1].

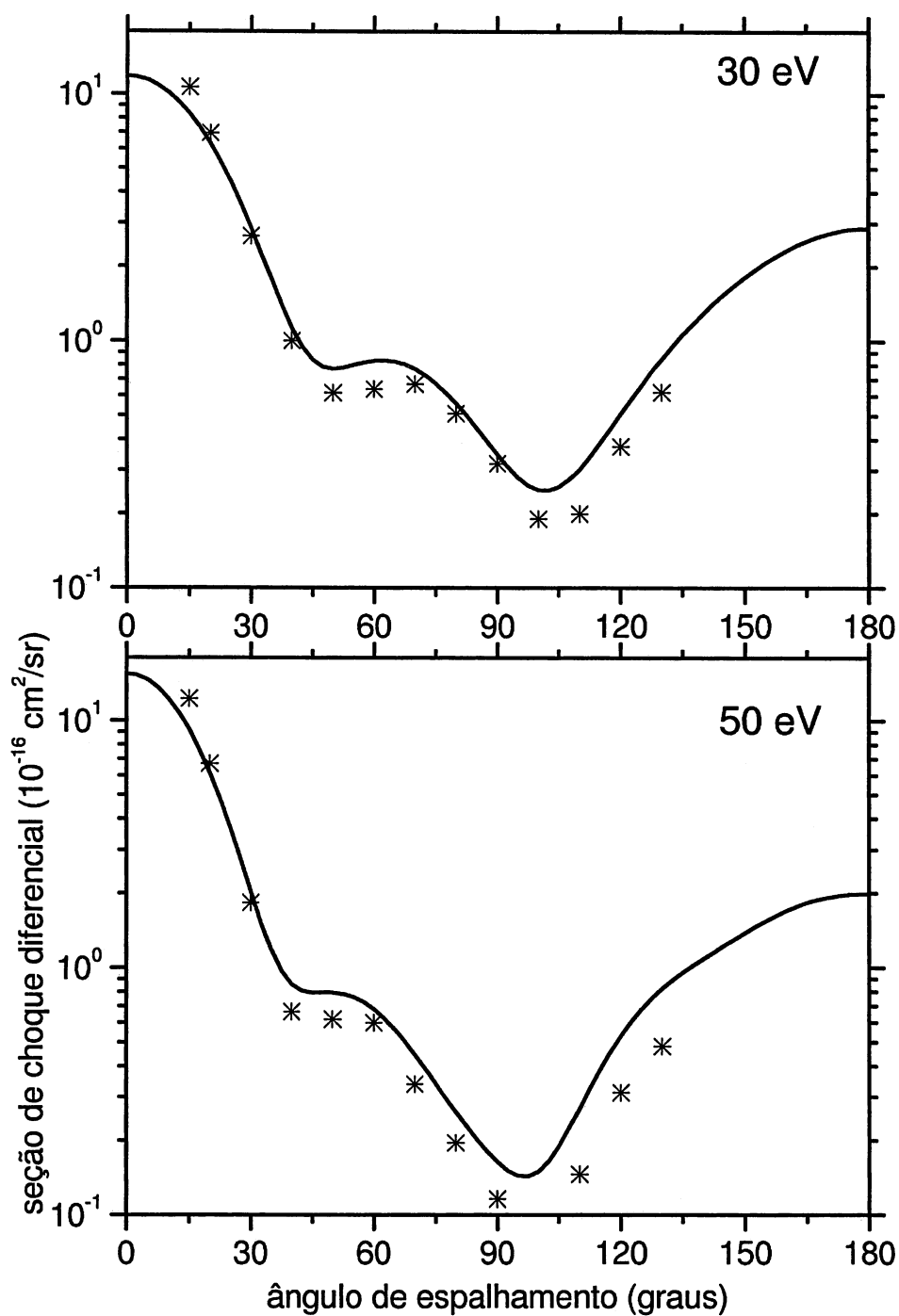


Figura 5.5: NF₃ - Seção de choque diferencial (SCD) para colisão elástica elétron-NF₃ para as energias de impacto do elétron de 30 e 50 eV. Linha cheia: seção de choque diferencial estático-troca; Asterisco: dados experimentais obtidos por Boesten *et al.* [1].

está situado em 3 eV. Para energias acima da posição da ressonância nossos valores estão acima dos pontos experimentais. Os resultados também são apresentados na tabela 5.2.

Ângulo	4 eV	5 eV	7 eV	8 eV	10 eV	15 eV	20 eV	25 eV	30 eV	50 eV	60 eV
0°	3,08	4,13	10,78	11,57	9,09	8,06	8,46	9,99	11,88	15,52	17,71
10°	3,05	3,98	10,19	10,89	8,57	7,50	7,69	8,76	10,16	12,35	13,47
20°	2,95	3,59	8,63	9,11	7,17	6,05	5,77	5,91	6,32	6,17	5,84
30°	2,79	3,04	6,59	6,79	5,34	4,21	3,59	3,09	2,86	2,03	1,65
40°	2,55	2,46	4,62	4,58	3,58	2,57	1,92	1,40	1,13	0,86	0,87
50°	2,25	1,93	3,10	2,92	2,25	1,47	1,04	0,82	0,77	0,79	0,78
60°	1,89	1,50	2,14	1,93	1,46	0,95	0,76	0,78	0,83	0,68	0,55
70°	1,53	1,18	1,64	1,47	1,11	0,83	0,77	0,79	0,77	0,45	0,35
80°	1,21	0,96	1,41	1,28	0,97	0,83	0,78	0,69	0,56	0,26	0,24
90°	0,97	0,82	1,30	1,17	0,89	0,78	0,69	0,52	0,35	0,16	0,18
100°	0,82	0,74	1,20	1,05	0,79	0,68	0,56	0,40	0,25	0,15	0,16
110°	0,76	0,70	1,09	0,91	0,68	0,57	0,49	0,40	0,30	0,27	0,26
120°	0,75	0,68	1,00	0,77	0,59	0,53	0,54	0,54	0,51	0,53	0,48
130°	0,78	0,67	0,99	0,69	0,55	0,59	0,70	0,80	0,85	0,82	0,71
140°	0,84	0,68	1,12	0,71	0,58	0,71	0,93	1,17	1,29	1,09	0,96
150°	0,92	0,73	1,42	0,83	0,66	0,88	1,20	1,61	1,81	1,38	1,36
160°	1,01	0,80	1,81	1,02	0,77	1,04	1,46	2,06	2,33	1,70	1,86
170°	1,09	0,87	2,15	1,19	0,86	1,16	1,67	2,40	2,72	1,92	2,20
180°	1,12	0,90	2,28	1,26	0,89	1,21	1,74	2,54	2,87	1,99	2,30
SCI	15,88	14,66	28,26	26,10	20,19	16,62	15,49	15,30	15,18	13,09	12,62
SCTM	10,76	10,76	18,08	14,31	10,98	10,18	10,64	11,49	11,50	9,04	8,65

Tabela 5.2: Seções de choque estático-troca (ET): seção de choque diferencial (SCD), seção de choque integral (SCI) e seção de choque de transferência de momento (SCTM) para colisão elástica elétron-NF₃ (10^{-16} cm²).

5.3 Discussão

Levando-se em conta os cálculos estático-troca para a colisão e⁻-NF₃, a posição da ressonância de forma esta deslocada para energias mais altas quando comparados aos dados experimentais de Boesten *et al.* [1]. É bem conhecido que a inclusão dos efeitos de polarização desloca a ressonância para a posição correta. Então, desde que

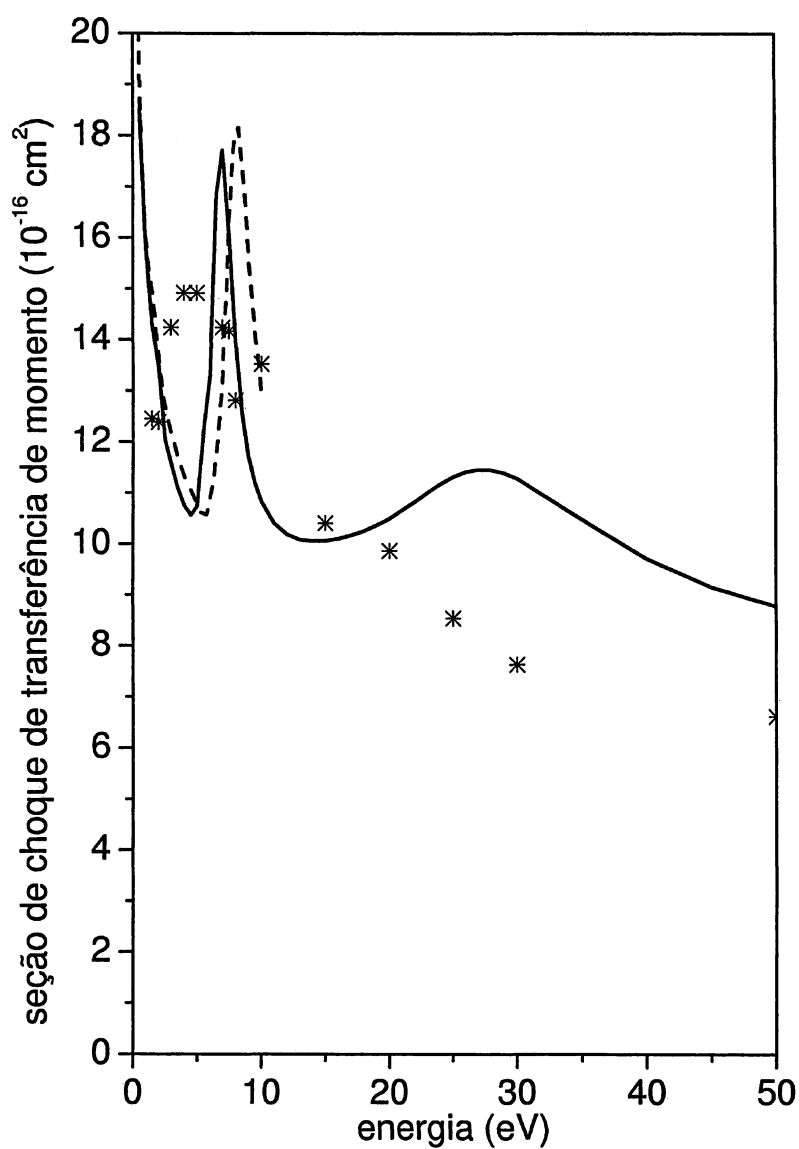


Figura 5.6: NF_3 - Seção de choque de transferência de momento (SCTM) estático-troca (ET) para colisão elástica elétron- NF_3 . Linha cheia: estático-troca; Linha pontilhada: resultado dos cálculos teóricos feitos por Rescigno [2]; Asterisco: dados experimentais obtidos por Boesten *et al.* [1].

a existência desta ressonância de forma foi confirmada pelos cálculos de Rescigno (os quais também levam em conta os efeitos de polarização) e pelos dados experimentais de Boesten *et al.* [1], podemos extrair algumas informações adicionais de nossos cálculos sobre esta ressonância de forma.

Tem sido descrito [2, 37, 38, 39] que a molécula do NF_3 quebra através da dissociação por captura de um elétron, onde o canal dominante é dado pelo íon F^- [38] resultado do processo



Para uma colisão elétron-molécula a baixas energias o processo de dissociação por captura do elétron ocorre através de uma ressonância de forma. Isto foi apontado antes por Rescigno onde a ressonância do NF_3 poderia ser responsável pela dissociação desta molécula. Os nossos resultados dão suporte a estas conclusões de Rescigno e também apóiam a idéia da produção do íon F^- [38] pelo processo de dissociação como veremos a seguir.

Dada por um modelo simples, a formação desta ressonância, pode ser vista como o aprisionamento do elétron do contínuo em um orbital virtual molecular desocupado. Boesten *et al.* reportaram que, para o NF_3 , este orbital pertence a representação E do grupo C_{3v} . A decomposição de nossa SCI mostra que de fato uma ressonância pertence a simetria E e a outra a simetria A_1 do grupo C_{3v} .

No sentido de determinar a natureza destes orbitais ressonantes, utilizamos um conjunto de bases STO-6G¹ usando o pacote computacional GAMESS² [45]. Os resultados destes cálculos mostram que o mais baixo orbital desocupado de simetria E tem uma ligação σ no sentido da ligação N-F (ver figura 5.7), este pode ser o responsável pela dissociação da molécula no sentido desta ligação N-F. Na figura 5.7 temos uma visão do corte feito no plano yz ($x = 0$) da molécula do NF_3 no sentido da ligação N-F - são mostradas as “equifunções” de onda dos orbitais moleculares das

¹Conjunto de bases mínimas de Pople (STO-NG). Funções Gaussianas para N=2,3,4,5,6.

²General Atomic and Molecular Electronic Structure System.

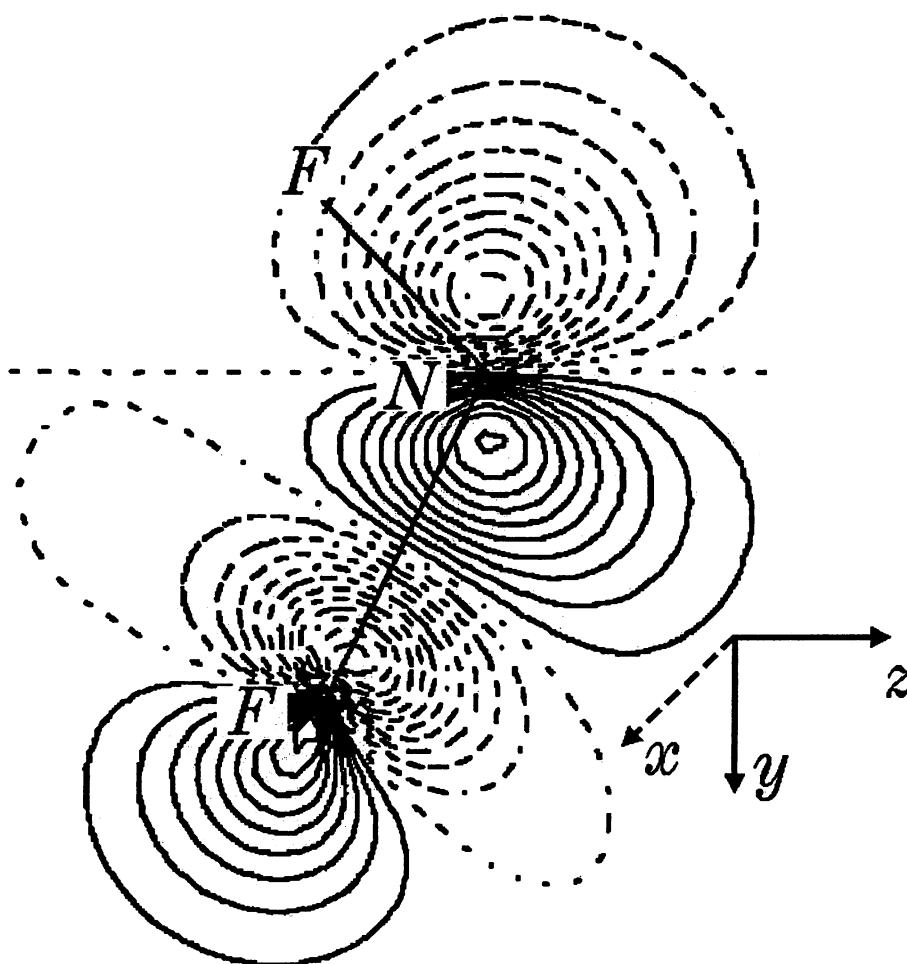


Figura 5.7: NF_3 - Simetria E - Vista frontal pelo plano yz das “equifunções” de onda dos orbitais moleculares das ligações N–F (posição $x = 0$ e eixo x saindo do plano da página - ver figura 5.1). As ligações N–F superiores não estão no plano yz . Linhas cheias: equifunções de onda positivas no plano de corte yz . Linhas pontilhadas: “equifunções” de onda negativas no plano de corte yz . Na direção da ligação N–F as “equifunções” de onda contidas no plano yz *apresentam* simetria que pode ocasionar uma região de dissociação para a molécula - esta se situa próximo ao ponto médio da ligação N–F contida no plano yz (posição da ressonância).

ligações N-F através das linhas cheias e pontilhadas (“equifunções” de onda positivas e negativas, respectivamente) e linhas auxiliares para visualização das ligações N-F. Na figura 5.8 apresentamos o corte no plano yz para a simetria A_1 .

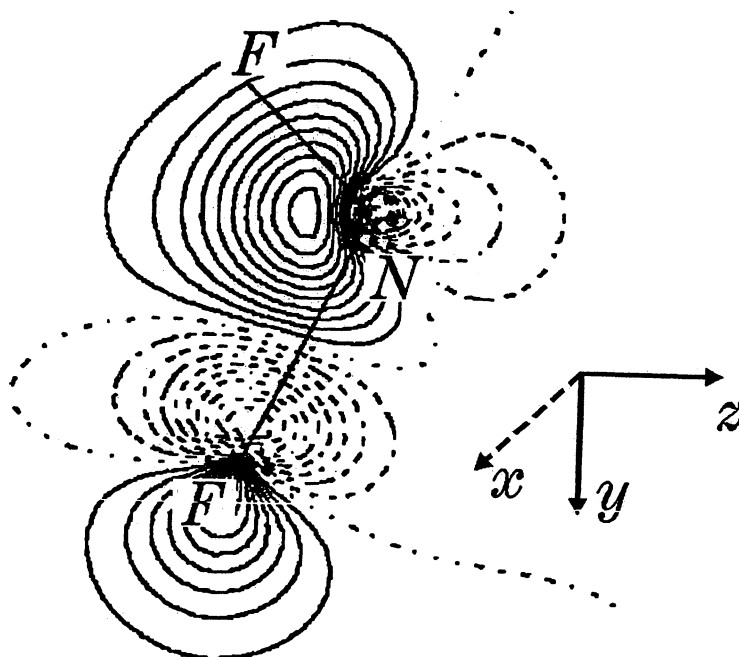


Figura 5.8: NF_3 - Simetria A_1 - Vista frontal pelo plano yz das “equifunções” de onda dos orbitais moleculares das ligações N-F (posição $x = 0$ e eixo x saindo do plano da página - ver figura 5.1). As ligações N-F superiores não estão no plano yz . Linhas cheias: “equifunções” de onda positivas no plano de corte yz . Linhas pontilhadas: “equifunções” de onda negativas no plano de corte yz . Na direção da ligação N-F as “equifunções” de onda contidas no plano yz *não apresentam* uma simetria que poderia ocasionar uma região de dissociação para a molécula.

Acreditamos que, em ambas as figuras, seja ao longo da ligação N-F que possa ocorrer a dissociação por captura do elétron do contínuo. Notamos que para a simetria E as “equifunções” de onda dos orbitais moleculares apresentam maior simetria em torno da ligação N-F quando comparadas as “equifunções” de onda dos orbitais moleculares para a simetria A_1 . Desta forma, acreditamos, que a simetria E apresenta maior probabilidade da formação de uma posição de ressonância ao longo da ligação N-F - na figura 5.7 seria o ponto médio da ligação N-F que pertence ao

plano yz . Não podemos dizer o mesmo a respeito da simetria A_1 ao longo da ligação N-F que pertencem ao plano yz da figura 5.8, estas “equifunções” de onda (linhas cheias e pontilhadas) não se “anulam” - não há simetria ao longo da linha auxiliar que representa a ligação N-F - e desta forma acreditamos que elas não possibilitem a formação de uma região onde o aprisionamento de um elétron do contínuo cause uma ressonância.

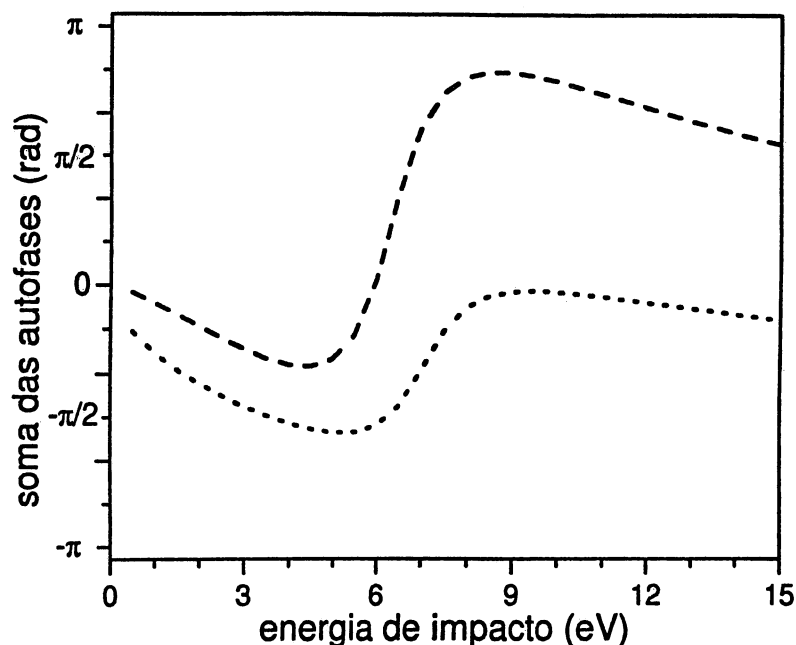


Figura 5.9: NF_3 - Soma das Autofases (equivalente ao deslocamento de fase) para as simetrias E e A_1 . Linha tracejada: simetria E. Linha pontilhada: simetria A_1 . Nota-se a variação de π nestas autofases que é um comportamento típico de ressonâncias de forma.

Na figura 5.9 podemos ver a soma das autofases (o equivalente ao deslocamento de fase) para as simetrias E e A_1 . Observamos que estas autofases sofrem uma variação de π , que é uma característica de região de ressonância [12]. O efeito só não é mais pronunciado na simetria A_1 por que existe um efeito de fundo (*background*) que disfarça estas autofases, isto é, que produz uma soma de autofases mais suave do que a que realmente existe para determinadas autofases da simetria A_1 .

Pelas razões acima expostas e pelas figuras 5.7, 5.8 e 5.9 acreditamos ter identificado a simetria que produz a quebra da molécula NF_3 no sentido da ligação N-F.

Ela pertence a simetria E.

No geral, as nossas SCD assemelham-se bem com os resultados experimentais para as energias fora da região da ressonância. Como visto nas figuras 5.2 e 5.6, nossas SCI e SCTM, por outro lado, não apresentam boa concordância com os resultados experimentais. Os valores para SCI e SCTM experimentais, foram obtidos através da integração das SCD medidas depois da extrapolação entre 0° e 180° . Na tentativa de explicar a discrepância entre a teoria e os valores experimentais vistos na SCI e SCTM fizemos o seguinte: escolhemos a SCD para 20 eV (ver figura 5.4), nesta energia encontramos melhor concordância entre os nossos cálculos e os valores experimentais e onde esperamos que a SCI e a SCTM possam estar em melhor acordo. Integramos então a SCD de duas formas. Para obtermos a SCI integramos a SCD como segue

$$SCI = 2\pi \int_0^\pi SCD(\theta) \sin\theta \, d\theta, \quad (5.2)$$

e para obter a SCTM integramos a SCD da seguinte forma

$$SCTM = 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos\theta) SCD(\theta) \sin\theta \, d\theta. \quad (5.3)$$

A integração de nossa SCD resultou em $15,33$ e $10,58 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ para SCI e SCTM respectivamente. Estes valores estão acima dos valores experimentais de $14,48$ (SCI) e $9,87 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ (SCTM). Os erros entre os nossos resultados e os experimentais são de $\sim 6\%$ e $\sim 7\%$, respectivamente. Então extrapolamos os dados experimentais da SCD para 0° e para 180° usando nossa SCD calculada a 0° e 10° , nas regiões de espalhamento para pequenos ângulos, e para 140° e 180° , com o passo de 10° , em regiões de espalhamentos para ângulos maiores. Com este procedimento, a integração destes SCD misturados forneceu $14,45$ (erro de $0,2\%$ em relação ao experimental) e $10,56 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ (erro de $\sim 7\%$ em relação ao experimental) para a SCI e SCTM, respectivamente. No geral nossa SCTM não se modificou quando comparada ao valor experimental, nossa SCI está em boa concordância com o valor experimental acima mostrado.

Acreditamos então que a discrepância entre os resultados teóricos e experimentais vistos nos gráficos e na análise anterior das SCI e SCTM possa ser atribuída às

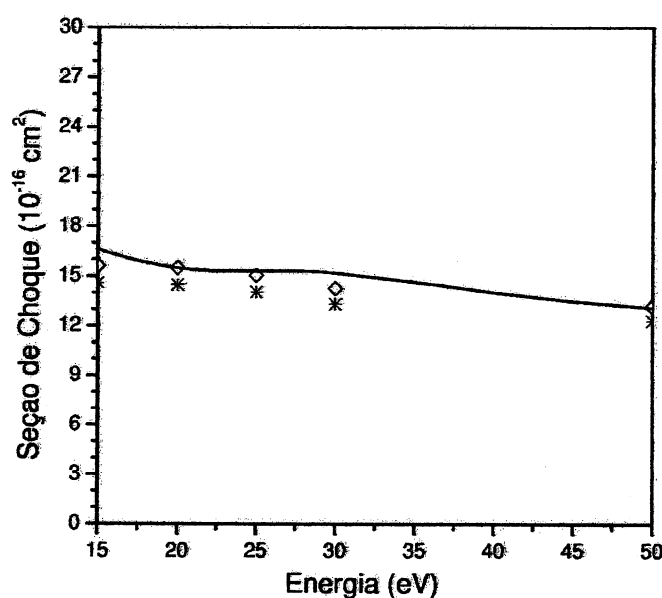


Figura 5.10: NF_3 - Seção de choque integral estático-troca (SCI-ET) para colisão elástica elétron- NF_3 . Linha cheia: SCI-ET resultados de nossos cálculos. Asterisco: SCI experimental. Losangos: SCI experimental normalizada. Os pontos experimentais estão normalizados para nossa energia de impacto do elétron a 20 eV.

pequenas diferenças nos cálculos, bem como nos erros das medidas da SCD e também na extrapolação realizada pelo grupo experimental de Boesten *et al.* para as regiões de 0° e 180° - observamos que os dados experimentais para ângulos pequenos e grandes não são obtidos e devem ser extrapolados numericamente. Normalizamos a nossa seção de choque integral (SCI) com a SCI experimental, na região de boa concordância (20 eV) entre as seções de choque diferencial teórica e experimental. O resultado disto é apresentado na figura 5.10, o qual mostra boa concordância entre a teoria e o experimento depois deste procedimento.

5.4 Polarização

A seguir apresentamos os estudos já realizados que incluem a polarização do alvo. Este trabalho ainda não está concluído. Os resultados apresentados até o mo-

mento procuram melhorar apenas a posição da ressonância e estão concentrados em energias abaixo de 10 eV. Incluímos os efeitos de polarização baseados nas idéias de Winstead-McKoy [43] e Schneider-Collins [46].

Ângulo	5 eV	7 eV	8 eV	10 eV
0°	12,72	8,76	8,38	8,10
10°	12,14	8,37	7,99	7,69
20°	10,55	7,30	6,94	6,58
30°	8,37	5,83	5,49	5,08
40°	6,11	4,28	3,98	3,58
50°	4,17	2,94	2,70	2,36
60°	2,77	1,97	1,80	1,56
70°	1,91	1,37	1,27	1,14
80°	1,46	1,06	1,00	0,96
90°	1,25	0,90	0,88	0,88
100°	1,14	0,82	0,80	0,81
110°	1,07	0,75	0,74	0,74
120°	1,02	0,70	0,69	0,68
130°	1,03	0,67	0,66	0,66
140°	1,14	0,68	0,67	0,69
150°	1,33	0,73	0,71	0,75
160°	1,57	0,79	0,77	0,82
170°	1,76	0,84	0,81	0,88
180°	1,83	0,86	0,832	0,91

Tabela 5.3: NF_3 - Seção de choque diferencial estático-troca com polarização para colisão elástica elétron- NF_3 (10^{-16} cm^2).

5.4.1 Procedimentos de Computação

Antes de decidirmos a maneira mais apropriada para a inclusão dos efeitos de polarização devemos analisar qual é a real influência da polarização sobre o NF_3 . Incluir em excesso sobre o alvo o efeito de polarização pode produzir uma supercorrelação como mostrado no esquema da figura 5.11. Nesta figura observamos que se a molécula está no estado fundamental composta de $(N + 1)$ elétrons na aproximação estático-troca (ET) (descrita pela aproximação Hartree-Fock e não correlacionada), representada como $E(N+1) \text{ ET } (\hat{A}nion)$ e sofre a inclusão dos efeitos de polarização,

E (eV)	SCI	SCTM
1	18,84455	14,86461
2	16,58435	12,79411
3	15,47437	13,99678
4	38,00372	25,64903
5	31,55319	18,55344
6	23,97428	13,67503
7	21,3892	12,42465
8	19,97415	11,92016
9	18,9826	11,67685
10	18,29239	11,62557

Tabela 5.4: NF_3 Estático-troca com polarização: Seção de choque integral (SCI) e Seção de choque de transferência de momento (SCTM) para colisão elástica elétron- NF_3 (10^{-16} cm^2).

então sua energia é diminuída para $E(N + 1)$ *ETP*. Se os efeitos de polarização forem incluídos em excesso, então estamos superestimando a interação do alvo com o elétron incidente e a molécula atingirá a energia $E(N + 1)$ *ETP Supercorrelação*. Eventualmente podemos obter estados ligados com uma inclusão ainda mais excessiva dos efeitos de polarização, isto é representado por $E(N + 1)$ *Estado Ligado (Ânion)*. Esta melhor descrição, que se faz com a inclusão dos efeitos de polarização, melhora a função de onda de espalhamento, o que minimiza a energia dos $N + 1$ elétrons envolvidos. Na inclusão dos efeitos de polarização, como descrita acima, o alvo é sempre descrito na aproximação Hartree-Fock (sem correlação).

A fim de evitarmos esta supercorrelação (ou até mesmo a criação de um estado ligado) desenvolvemos o procedimento baseado nas conclusões de Winstead e McKoy realizado nos cálculos das colisões $e^- - \text{N}_2\text{O}$ [43]. Construímos orbitais de valência (Modified Virtual Orbitals - MVO) [46] para um operador de Fock para um cátion +2 de tal forma que o espaço de configuração das $(N + 1)$ partículas preserve as

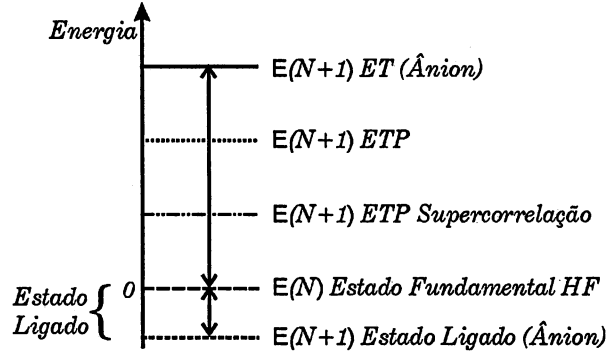


Figura 5.11: Representação dos efeitos de polarização e superpolarização para a energia total da colisão elástica elétron-alvo: $E(N+1) ET (\hat{A}nion)$: Colisão elétron alvo na aproximação estático-troca (ET); $E(N+1) ETP$: Colisão elétron alvo com inclusão do efeito de polarização na aproximação estático-troca (ETP); $E(N+1) ETP Supercorrelação$: Colisão elétron alvo com excesso na inclusão do efeito de polarização na aproximação estático-troca (ETP); $E(N) Estado Fundamental HF$: Estado fundamental do alvo de N elétrons; $E(N+1) Estado Ligado (\hat{A}nion)$: Estado ligado para o elétron do contínuo mais o alvo.

simetrias nas excitações (virtuais) únicas realizadas sobre o estado fundamental do alvo. Estas são feitas sobre dois elétrons pois se “arrancarmos” apenas um elétron perderemos simetria. Ou seja, realizamos excitações virtuais simples, para o alvo, que preservam as simetrias e o spin ($S=0$) da seguinte maneira

$$\begin{array}{c}
 \text{preserva simetria e spin} \quad \text{MVO} \\
 \underbrace{[\text{buraco} \rightarrow \text{partícula}]}_{A_1} \quad \underbrace{\text{orbital de espalhamento}} \\
 \begin{array}{ccc}
 [a_1 \rightarrow a_1] & e_x & e_y & a_1 \\
 [e_x \rightarrow e_x] & e_x & e_y & a_1 \\
 [e_y \rightarrow e_y] & e_x & e_y & a_1 \\
 [a_2 \rightarrow a_2] & e_x & e_y & a_1
 \end{array}
 \end{array}$$

Onde *buraco* é o orbital ocupado de onde “parte” o elétron e *partícula* é o orbital virtual onde “chega” a excitação. Estas excitações preservam a simetria global A_1 (*buraco* \rightarrow *partícula*) do estado fundamental. Após estas excitações, anti-simetri-

zamos com cada um dos orbitais pertencentes ao elétron do contínuo (espaço de configuração virtual) que pertençam as simetrias E_x , E_y e A_1 .

As excitação únicas, que serão geradas a partir dos orbitais ocupados para um orbital virtual, resultam em 108 para a simetria A_1 , 232 para E (116 para E_x e 116 para E_y) e 6 para a simetria do tipo A_2 , totalizando 346 configurações.

Utilizamos para os cálculos de polarização um nova base com um número menor de funções orbitais do tipo- d . Este procedimento reduz o número de funções de base do tipo- d de 24 funções (cada tipo- d é composto de 6 componentes). Na figura 5.12 comparamos a SCTM e a SCI obtidas na nova base ($6s5p1d$) com a base anterior ($6s5p2d$). Podemos observar que esta mudança não prejudica nossa região de interesse que é abaixo de 10 eV. Desta forma, conseguimos reduzir o custo computacional sem perdermos informações sobre a ressonância. O conjunto desta nova base ($6s5p1d$) usada para descrever o estado fundamental e os orbitais de base no cálculo estático-troca com polarização (ETP), estão listadas na tabela 5.1, obtidas de acordo com a descrição dada na referência [41], usamos somente a função do tipo- d que está em negrito nos cálculos estático-troca com polarização (ETP).

Esta nova base ($6s5p1d$) fornece um total de 108 orbitais moleculares, dos quais 13 orbitais moleculares são usados para descrever a função de onda do estado fundamental da molécula para os elétrons de valência como seguem: 4 para a representação A_1 , 4 para cada componente da representação duplamente degenerada E e 1 para a representação A_2 . Estes nossos cálculos não incluem as combinações de funções do tipo- d , estas poderiam ocasionar a formação de picos espúrios nos gráficos das seções de choque integral como já ocorreu anteriormente – ver figura 5.2 - gráfico (a). Temos um total de 91 orbitais de espalhamento distribuídos por simetria como segue: 31 para A_1 , 33 para cada componente da simetria E (E_x e E_y) e 7 para A_2 . O cálculo do momento de dipolo é alterado de 0,263 D para 0,256D, ainda em bom acordo com o valor calculado de 0,282D de [2]. Nosso erro com o efeito de polarização caiu para $\sim 10\%$ em relação a referência [2]. O valor experimental é 0,235D [42] e nosso erro em relação a este caiu para $\sim 9\%$.

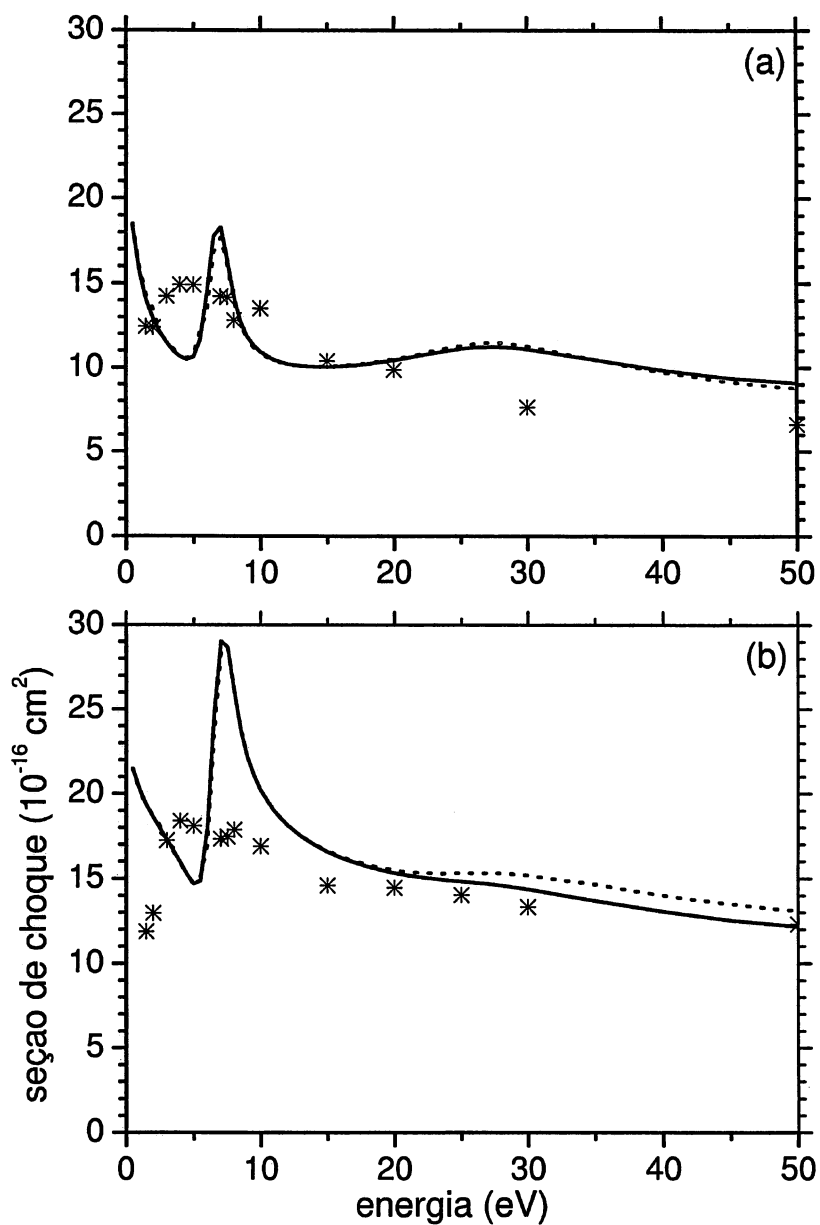


Figura 5.12: Gráfico (a): Seção de choque de transferência de momento na aproximação estático-troca para colisão elástica elétron-NF₃. Gráfico (b): Seção de choque integral na aproximação estático-troca para colisão elástica elétron-NF₃. Comparando bases 6s5p1d e 6s5p2d. Linha cheia: 6s5p1d. Linha pontilhada: 6s5p2d. Asterisco: dados experimentais de Boesten *et al.* [1].

5.4.2 Resultados

A figura 5.13 - gráfico (a) - mostra o resultado dos nossos cálculos da seção de choque integral (SCI) estático-troca (ET) e estático-troca com polarização (ETP) para as simetrias A_1 e E. Vemos que agora os picos das ressonâncias são deslocados para a esquerda. O pico da simetria A_1 antes posicionava-se em 7,5 eV e agora está em 4,7 eV, e o pico da simetria E se deslocou de 7,0 eV para 3,9 eV. Para a simetria A_2 não realizamos o cálculo ETP visto que ela não apresenta ressonância e porque sua contribuição é mínima no gráfico SCI. Utilizamos os valores calculados no ET para a simetria A_2 .

Na figura 5.13 - gráfico (b) - comparamos a seção de choque integral (SCI) estático-troca (ET) e estático-troca com polarização (ETP) para energias de até 10 eV. O pico da ressonância se deslocou de 7,5 eV na estático-troca (ET) para 3,9 eV na estático-troca com polarização (ETP). Uma corcova próxima ao pico da ETP aparece devido a simetria A_1 .

Nas figuras 5.3 e 5.4 comparamos nossas seções de choque diferencial (SCD) estático-troca (ET), estático-troca com polarização (ETP) com os resultados experimentais SCD de Boesten *et al.*. Para a energia de 5 eV nossa SCD apresentou valores superiores aos cálculos estático-troca sem polarização. Nas energias de 7, 8 e 10 eV os resultados dos cálculos estático-troca com polarização concordaram melhor com os resultados medidos por Boesten *et al.*.

Na figura 5.14 apresentamos as seções de choque de transferência de momento (SCTM) estático-troca (ET), estático-troca com polarização (ETP), resultados experimentais de Boesten *et al.* e os resultados de Rescigno usando o método complexo de Kohn estático-troca (ET) e estático-troca polarizada (ETP). A nossa SCTM mostra a mesma forma da ressonância, mas nossa posição da ressonância está deslocada quando comparada a estático-troca com polarização de Rescigno. Nosso resultado obtido no estático-troca (ET) tinha um pico em 7,0 eV e agora este se deslocou para 3,8 eV, o pico dos cálculos feitos por Rescigno mudou de 7,8 eV (ET) para 5,5 eV

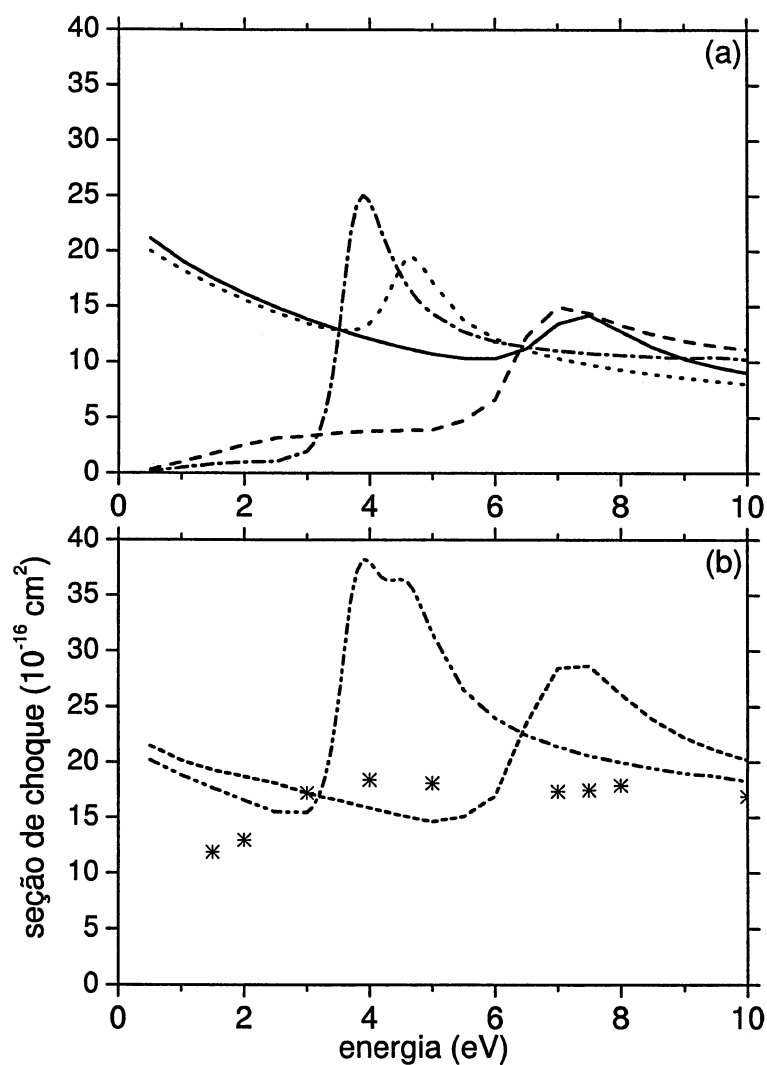


Figura 5.13: Gráfico (a) Seção de choque integral por simetrias E e A_1 para colisão elástica elétron- NF_3 e Gráfico (b) Seção de choque integral total para aproximações estático-troca (ET) estático-troca com polarização (ETP) para colisão elástica elétron- NF_3 . Gráfico (a): Linha cheia: simetria A_1 ET; Linha pontilhada: simetria A_1 ETP; Linha traço longo: simetria E ET; Linha traço-ponto: simetria E ETP. Gráfico (b): Linha traço-ponto-ponto: soma das simetrias ET. Linha traço curto: soma das simetrias ETP.

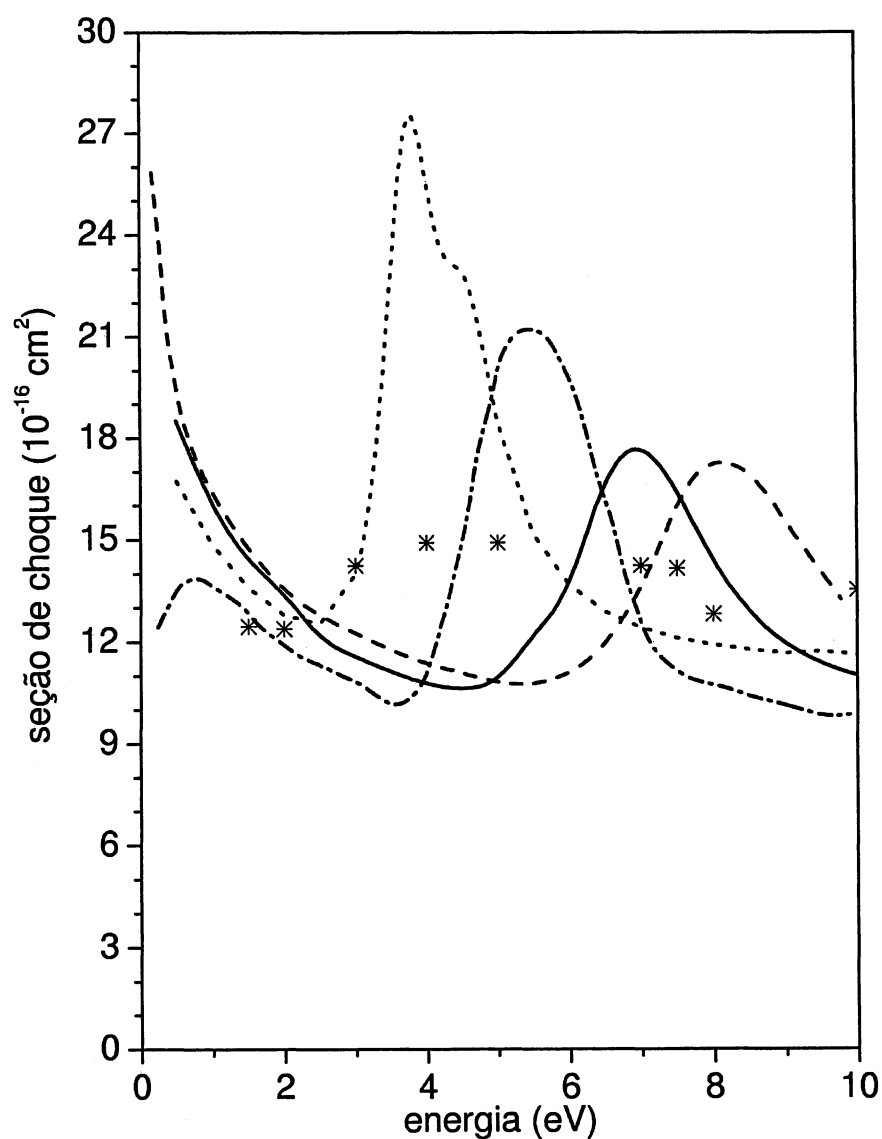


Figura 5.14: NF_3 - Seção de choque de transferência de momento nas aproximações estático-troca (ET) e estático-troca com polarização (ETP) para colisão elástica elétron- NF_3 . Linha cheia: ET usando método Scwhinger (SMC). Linha tracejada: ET obtido por Rescigno [2]. Linha traço-ponto: ETP obtido por Rescigno [2]. Linha pontilhada: ETP usando método Scwhinger (SMC). Asterisco: dados experimentais de Boesten *et al.* [1].

(ETP). Os nossos resultados também são apresentados nas tabelas 5.4 e 5.4.

5.5 Conclusões

Apresentamos as seções de choque elástica integral, diferencial e de transferência de momento para a colisão $e^- - \text{NF}_3$. O nosso resultados para a seção de choque integral estático-troca (SCI-ET) apresentou ressonância de forma em torno de 7,0 eV, e esta foi identificada como pertencente as representações A_1 e E do grupo de simetria C_{3v} . Com a inclusão dos efeitos de polarização, nosso pico de ressonância se deslocou de 7,5 eV para 3,9 eV. No entanto, com a inclusão de polarização nossas ressonâncias situaram-se em posições ligeiramente diferentes; a ressonância pertencente a simetria A_1 ficou um pouco acima da ressonância pertencente a simetria E. Ainda não encontramos uma explicação do porque a simetria A_1 não se moveu junto com o pico da ressonância da simetria E. Esperamos que melhorando a descrição do espaço de configuração e os cálculos das quadraturas, possamos colocar em acordo a posição do pico da ressonância para a simetria A_1 com a posição do pico da ressonância para a simetria E. A inclusão dos efeitos de polarização modificou a posição da ressonância (tanto na SCI como na SCTM). Rescigno somente apresentou as seções de choque relativas ao SCTM (ET e ETP). Acreditamos que o NF_3 dissocia através da captura de um elétron em que o canal de formação mais importante é o F^- , concordando com os dados teóricos de Rescigno e das referências [38, 39]. Acreditamos também que esta ressonância de dissociação por captura do elétron pertença ao orbital de simetria E e que esta dissociação se encontra ao longo da ligação $\sigma(\text{N}-\text{F})$ conforme já analisamos na figura 5.7. Por outro lado A_1 aparenta ser um orbital não ligante.

Capítulo 6

Moléculas XY_4 ($X = \text{C, Si, Ge, Sn}$; $Y = \text{Cl, Br, I}$)

No presente capítulo apresentamos as seções de choque elásticas diferenciais (SCD), integrais (SCI) e de transferência de momento (SCTM) para espalhamento de elétrons por moléculas tetrahalogenadas compostas de átomos de Carbono, Silício, Germânio e Estanho para energias de 5,0 eV até 40 eV. Nossos cálculos empregam o SMC implementado com os pseudopotenciais (SMCPP). Faremos a apresentação dos resultados obtidos para as moléculas SnY_4 ($Y = \text{Cl, Br, I}$) (figura 6.1) onde comparamos as seções de choque diferenciais e integrais elásticas destas moléculas. Procuramos implementar a melhor geometria com o uso dos pseudopotenciais das referências [26, 47]. Logo em seguida os resultados para CBr_4 , Cl_4 , GeBr_4 , GeI_4 , SnCl_4 , SnBr_4 e SnI_4 são apresentados pela primeira vez na literatura, enquanto os resultados para as moléculas CCl_4 , SiCl_4 , SiBr_4 , SiI_4 e GeCl_4 já foram apresentados em outros trabalhos [9, 10, 11]. Os cálculos para as moléculas CBr_4 , Cl_4 , GeBr_4 e GeI_4 foram feitos por M. H. F. Bettega.

Para calcular as seções de choque elásticas para um dado sistema molecular, utilizamos a aproximação estático-troca (ET). As moléculas investigadas pertencem ao grupo de simetria T_d e possuem o mesmo número de elétrons de valência (32). O

fato das moléculas possuírem o mesmo número de elétrons de valência possibilita o estudo das seções de choque elásticas com o mesmo custo computacional - utilizamos pseudopotenciais.

O estudo das colisões de elétrons com moléculas tetrahalogenadas constituídas de Carbono, Silício e Gêrmanio tem sido investigados experimentalmente [48, 49, 50, 51, 52, 53] e teoricamente [9, 10, 11, 54, 55, 56, 57]. Comparações entre os resultados teóricos anteriormente realizados e experimentais têm sido feitas na literatura nas publicações acima já citadas, as comparações não serão repetidas aqui. Algumas das moléculas estudadas aqui tem sido largamente usadas como formadoras de íons em diferentes processos a plasmas de baixa temperatura. Por exemplo, SnCl_4 e SnBr_4 tem sido usados para deposição de óxido de estanho (SnO_2) em filmes [58], enquanto CBr_4 tem sido usado como um gás para corrosão [59].

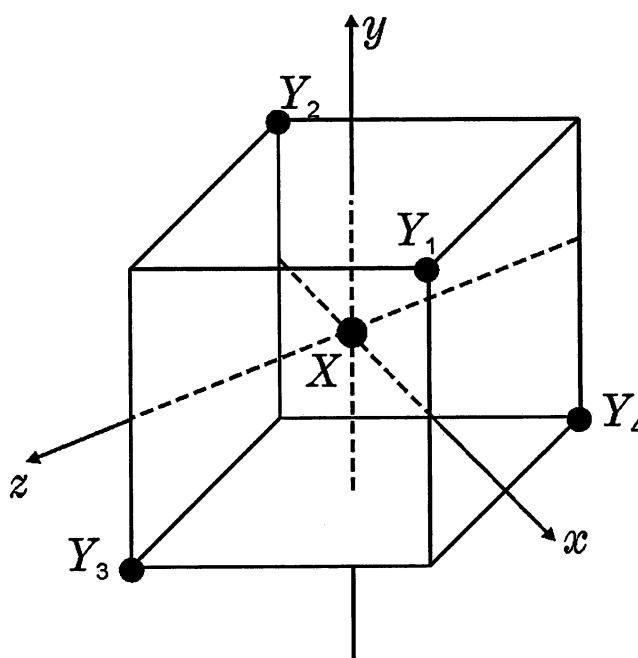


Figura 6.1: Representação Espacial do XY_4 - Simetria T_d .

Tipo	C	Ge	Sn	Cl	Br	I	Coefficiente
<i>s</i>	12,494080	2,429279	3,544006	10,49065	6,779740	7,416182	1,0
<i>s</i>	2,470291	1,000450	0,839802	6,836599	1,071059	2,192460	1,0
<i>s</i>	0,614027	0,542241	0,357449	2,420592	0,748707	1,067534	1,0
<i>s</i>	0,184029	0,148198	0,141879	0,513579	0,202254	0,610606	1,0
<i>s</i>	0,036799	0,019957	<i>0,042379</i>	0,188863	0,036220	0,197322	1,0
<i>s</i>	0,013682	0,005212	0,023557	0,062954	0,009055	0,068478	1,0
<i>s</i>	—	—	—	0,015738	—	0,021562	1,0
<i>p</i>	5,228869	1,677720	2,489567	6,037205	4,789276	2,328646	1,0
<i>p</i>	1,592058	0,270291	0,767762	2,012401	1,856547	1,450975	1,0
<i>p</i>	0,568612	0,091598	0,221464	0,686842	0,664700	0,368373	1,0
<i>p</i>	0,210326	0,034666	0,068664	0,218056	0,265909	0,144575	1,0
<i>p</i>	0,072250	0,011682	<i>0,015888</i>	0,071193	0,098552	0,055983	1,0
<i>d</i>	0,161199	0,133483	0,108846	0,262211	0,232644	0,174918	1,0

Tabela 6.1: Expoentes para funções do tipo *s*, *p* e *d* para elétrons de valência dos átomos de C, Ge, Sn, Cl, Br e I. Itálico: não usado em SnI₄. Negrito: substituído por 2,574151 em SnI₄.

6.1 Procedimentos de Computação

Na descrição do estado fundamental e nos cálculos de espalhamento de elétrons por moléculas usamos os pseudopotenciais BHS (seção 4.4). O estado do alvo para os elétrons de caroço mais os elétrons de valência foi descrito na aproximação de Hartree-Fock (HF). Para evitar a dependência linear no conjunto de bases, não incluímos em nossos cálculos a combinação simétrica de funções do tipo-*d* $[(x^2 + y^2 + z^2)\exp(-\alpha r^2)]$. O conjunto de bases usadas para C, Ge, Sn, Cl, Br e I são mostradas na tabela 6.1. Na tabela 6.2 são apresentadas as configurações eletrônicas para os átomos envolvidos nos estudos comparativos e nestes os elétrons de valência efetivamente usados nos nossos cálculos com pseudopotenciais (em negrito). O número total de elétrons de cada molécula, o número de elétrons de valência e os comprimentos de ligação usados estão listados na tabela 6.3.

O conjunto de bases usada para o átomo de Sn nos cálculos da SnI₄ é um subconjunto daqueles apresentados na tabela 6.1, no qual não utilizamos uma função do tipo-*s* com expoente 0,042379 e uma função do tipo-*p* com expoente 0,015888. Substi-

Átomo	Configuração Eletrônica
C	$1s^2 2s^2 2p^2$
Si	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$
Ge	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^2$
Sn	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$
Cl	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$
Br	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^5$
I	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^5$

Tabela 6.2: Configuração eletrônica. Orbitais em negrito: elétrons de valência que efetivamente interagem com o elétron do contínuo e que são utilizados nos pseudopotenciais.

tuímos também para este átomo a função do tipo-*d* com valor 2,489567 por 2,574151.

Somente encontramos na literatura o comprimento da ligação Sn–Cl para a molécula de SnCl₄. Desta forma, nos cálculos para as seções de choque de SnBr₄ e SnI₄, usamos as geometrias otimizadas. Os cálculos destas geometrias otimizadas foram realizados com o pacote computacional GAMESS¹ [45] ao nível MP2² de aproximação. Empregamos os pseudopotenciais da referência [47] (SBKJC³) e [26] (HW⁴) e o conjunto de bases usadas internamente no GAMESS. Duas funções adicionais do tipo-*d* e difusas do tipo-*s* e tipo-*p*, também internas ao GAMESS, foram incluídas.

Usando a descrição acima, otimizamos a geometria do SnCl₄, para comparar as seções do choque elásticas obtidas no comprimento de ligação experimental e para comprimentos de ligação otimizados. No SnCl₄, o valor do comprimento de ligação obtido com o pseudopotencial da referência SBKJC (2,275 Å) ficou muito próximo

¹ *General Atomic and Molecular Electronic Structure System.*

² Møller-Plesset: teoria de perturbação para muitos corpos.

³ Stevens, Basch, Krauss, Jasien, Cundari.

⁴ Hay, Wadt.

Molécula	NE	NEV	R (Å)
CCl ₄	74	32	1,770
CBr ₄	146	32	1,935
Cl ₄	218	32	2,150
SiCl ₄	82	32	2,020
SiBr ₄	154	32	2,150
SiI ₄	226	32	2,430
GeCl ₄	100	32	2,113
GeBr ₄	172	32	2,272
GeI ₄	244	32	2,515
SnCl ₄	118	32	2,280
SnBr ₄	190	32	2,464
SnI ₄	262	32	2,688

Tabela 6.3: NE = Número total de elétrons; NEV = Número de elétrons de valência; R = Comprimento da ligação X-Y.

do valor experimental de 2,280 Å (erro de 0,2 % comparado ao experimental) e melhor do que aquele obtido com o pseudopotencial da referência HW (2,288 Å) (erro de 0,3 %). Como veremos abaixo, as seções de choque para SnCl₄ obtidas para estes três diferentes comprimentos de ligação são praticamente idênticas. O mesmo comportamento, para as seções de choque, foi encontrado para as outras duas moléculas (SnBr₄ e SnI₄). Pela razão exposta acima escolhemos comparar, para SnBr₄ e SnI₄, os resultados obtidos para comprimentos de ligação obtidos com os pseudopotenciais SBKJC. Para SnCl₄ apresentamos os resultados obtidos com o comprimentos de ligação experimental. Os cálculos foram realizados no método Hartree-Fock restrito (RHF) no pacote computacional GAMESS com a base 3-21G(3d) para a geometria experimental de SnCl₄ e para as geometrias otimizadas de SnBr₄ e SnI₄, apresentadas na tabela 6.3.

Ângulo	10 eV	15 eV	20 eV	30 eV
0°	73,19	124,55	144,18	119,87
10°	60,69	93,36	100,30	74,08
20°	34,01	37,36	30,64	16,03
30°	12,56	8,24	6,16	7,65
40°	4,20	5,38	8,09	7,99
50°	3,59	5,78	5,77	2,66
60°	3,87	3,38	2,09	1,12
70°	3,11	1,66	1,16	0,90
80°	2,09	1,35	1,08	0,96
90°	1,42	1,45	1,38	1,23
100°	1,16	1,42	1,56	1,34
110°	1,22	1,46	1,44	1,32
120°	1,58	1,78	1,40	1,17
130°	2,35	2,20	1,53	1,07
140°	3,73	2,93	2,01	1,34
150°	5,76	4,24	2,99	1,97
160°	8,15	5,92	4,36	2,75
170°	10,19	7,49	5,76	3,23
180°	11,01	8,18	6,42	3,43
SCI	65,98	69,68	64,41	47,03
SCTM	39,36	32,52	24,99	16,77

Tabela 6.4: Seções de choque estático-troca (ET): Seção de choque diferencial (figura 6.4), seção de choque integral (SCI) e seção de choque de transferência de momento (SCTM) para colisão elástica elétron-SnCl₄ (10^{-16} cm²).

6.2 Resultados e Discussão

Seções de choque para CCl₄, SiY₄ (Y=Cl, Br, I) e GeCl₄ têm sido mostradas em publicações anteriores [9, 10, 11]. Comparações para as seções de choque elásticas destas moléculas, com os resultados experimentais e outros cálculos teóricos, têm sido discutidos e feitos nestas publicações e não as repetiremos aqui.

Na figura 6.2 mostramos as seções de choque integral (SCI) para energias de 5 eV até 40 eV obtidas para o comprimento de ligação experimental do SnCl₄ e para comprimentos de ligação otimizados de SnBr₄ e SnI₄. As diferenças entre as curvas são dificilmente vistas nas figuras denotando a pequena diferença entre os cálculos

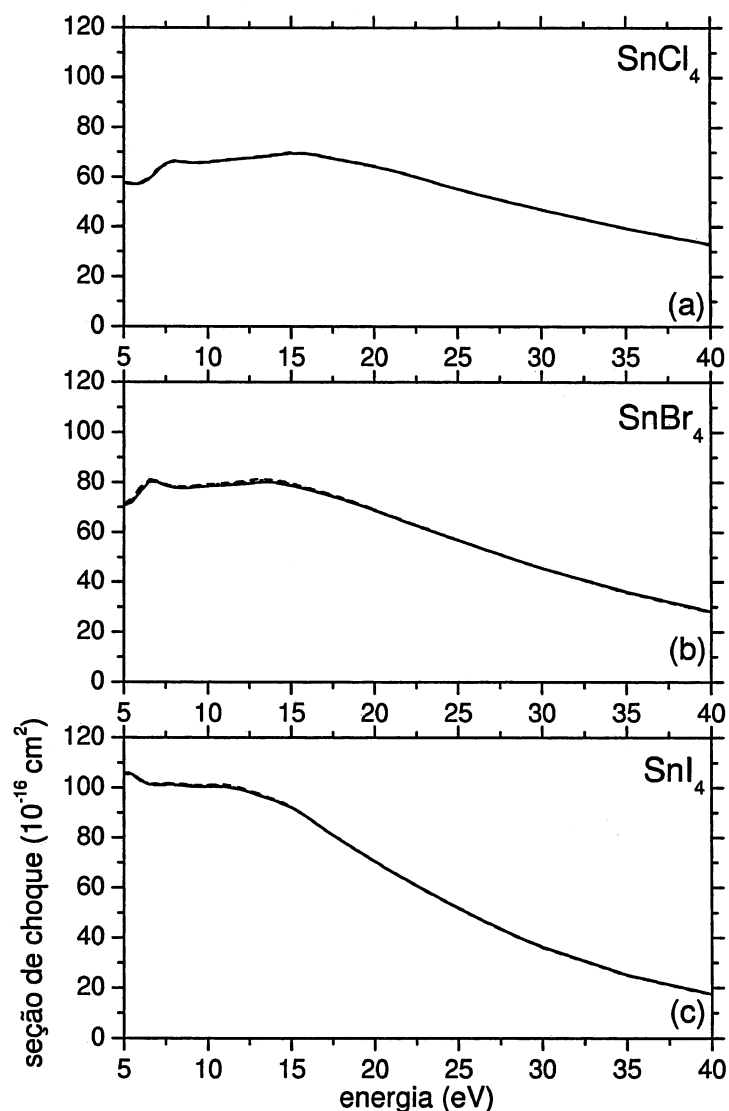


Figura 6.2: Comparações entre as seções de choque integrais com o uso dos pseudopotenciais HW, SBKJC, HW MP2 e SBKJC MP2 para as moléculas SnCl_4 , SnBr_4 e SnI_4 com geometrias otimizadas para a colisão elástica elétron- SnY_4 ($Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Gráfico SnCl_4 (a): Linha cheia: valor experimental de 2,280 Å; Linha tracejada: resultado com o uso do pseudopotencial HW (2,288 Å); Linha pontilhada: resultado com o uso do pseudopotencial SBKJC (2,275 Å). Gráfico SnBr_4 (b): Linha cheia: resultado com o uso do pseudopotencial SBKJC HF (2,446 Å); Linha tracejada: resultado com o uso do pseudopotencial HW MP2 (2,478 Å); Linha pontilhada: resultado com o uso do pseudopotencial SBKJC MP2 (2,464 Å). Gráfico SnI_4 (c): Linha cheia: resultado com o uso do pseudopotencial HF (2,679 Å); Linha tracejada: resultado com o uso do pseudopotencial HW (2,695 Å); Linha pontilhada: resultado com o uso do pseudopotencial SBKJC MP2 (2,688 Å).

Ângulo	10 eV	15 eV	20 eV	30 eV
0°	105,04	163,14	169,03	124,54
10°	84,34	117,50	113,73	73,30
20°	42,37	40,84	31,47	14,24
30°	12,68	8,44	7,91	9,40
40°	4,49	8,83	10,01	8,08
50°	5,37	7,76	5,33	2,40
60°	5,12	3,33	1,88	1,22
70°	3,29	1,44	1,35	0,73
80°	2,03	1,27	1,13	0,79
90°	1,57	1,53	1,56	0,98
100°	1,38	1,71	1,72	1,32
110°	1,40	1,80	1,43	1,56
120°	1,77	1,94	1,27	1,31
130°	2,59	1,99	1,25	0,94
140°	4,01	2,33	1,61	0,96
150°	6,07	3,35	2,58	1,31
160°	8,57	4,82	4,06	1,90
170°	10,85	6,30	5,57	2,44
180°	11,81	6,98	6,31	2,74
SCI	78,87	79,21	68,99	45,68
SCTM	43,16	30,90	23,92	14,59

Tabela 6.5: Seções de choque estático-troca (ET): Seção de choque diferencial (figura 6.4), seção de choque integral (SCI) e seção de choque de transferência de momento (SCTM) para colisão elástica elétron-SnBr₄ (10^{-16} cm²).

realizados. Na figura 6.3 apresentamos as seções de choque de transferência de momento (SCTM) para as geometrias otimizadas para SnBr₄ e SnI₄ e para a geometria experimental otimizada do SnCl₄. Na tabelas 6.4 (SnCl₄), 6.5 (SnBr₄) e 6.6 (SnI₄) apresentamos os valores calculados para as seções de choque diferencial (SCD), seções de choque integral (SCI) e seções de choque de transferência de momento (SCTM) todas na aproximação estático-troca (ET).

No geral, as seções de choque diferenciais (SCD) calculadas para cada molécula com a geometria otimizada para SnBr₄ e SnI₄, ou para o valor experimental do SnCl₄, apresentam o mesmo número de máximos e mínimos e estão sendo aqui apresentadas na figura 6.4 para as energias de 10, 15, 20 e 30 eV. Estas SCD mos-

Ângulo	10 eV	15 eV	20 eV	30 eV
0°	173,78	227,75	190,68	95,95
10°	131,33	156,54	122,05	53,37
20°	53,86	46,64	30,01	9,84
30°	12,12	10,36	10,67	8,77
40°	8,07	12,38	10,54	6,03
50°	9,67	7,68	3,92	1,99
60°	6,12	2,70	1,85	1,03
70°	2,72	1,56	1,40	0,48
80°	1,98	1,40	1,38	0,64
90°	2,21	1,99	1,81	0,99
100°	2,17	2,31	1,86	1,57
110°	2,20	2,04	1,67	1,61
120°	2,46	1,71	1,37	1,18
130°	2,73	1,38	1,12	0,73
140°	3,46	1,53	1,30	0,55
150°	4,98	2,54	1,94	0,82
160°	7,22	4,22	2,87	1,43
170°	9,62	5,84	3,52	1,90
180°	10,73	6,55	3,77	2,10
SCI	100,80	92,39	70,55	36,29
SCTM	45,47	29,46	21,93	12,26

Tabela 6.6: Seções de choque estático-troca (ET): Seção de choque diferencial (figura 6.4), seção de choque integral (SCI) e seção de choque de transferência de momento (SCTM) para colisão elástica elétron-SnI₄ (10^{-16} cm²).

tram um comportamento com o mesmo número de máximos e mínimos que estão localizados nos mesmos ângulos de espalhamento. Isto ocorre como consequência do acoplamento de altos momentos angulares. A amplitude de espalhamento (e consequentemente a SCD) mostra um comportamento oscilatório, que ocorre devido a dependência destas amplitudes de espalhamento por polinômios de Legendre e que por sua vez dependem dos momentos angulares.

Comparamos agora as seções de choque integral para XY₄ (X = C, Si, Ge, Sn; Y = Cl, Br, I) de duas diferentes formas. A primeira para investigar a influência dos átomos periféricos Y, e a segunda a influência dos átomos centrais X. A figura 6.5 mostra as seções de choque integral para XY₄ (X = C, Si, Ge, Sn; Y = Cl, Br, I).

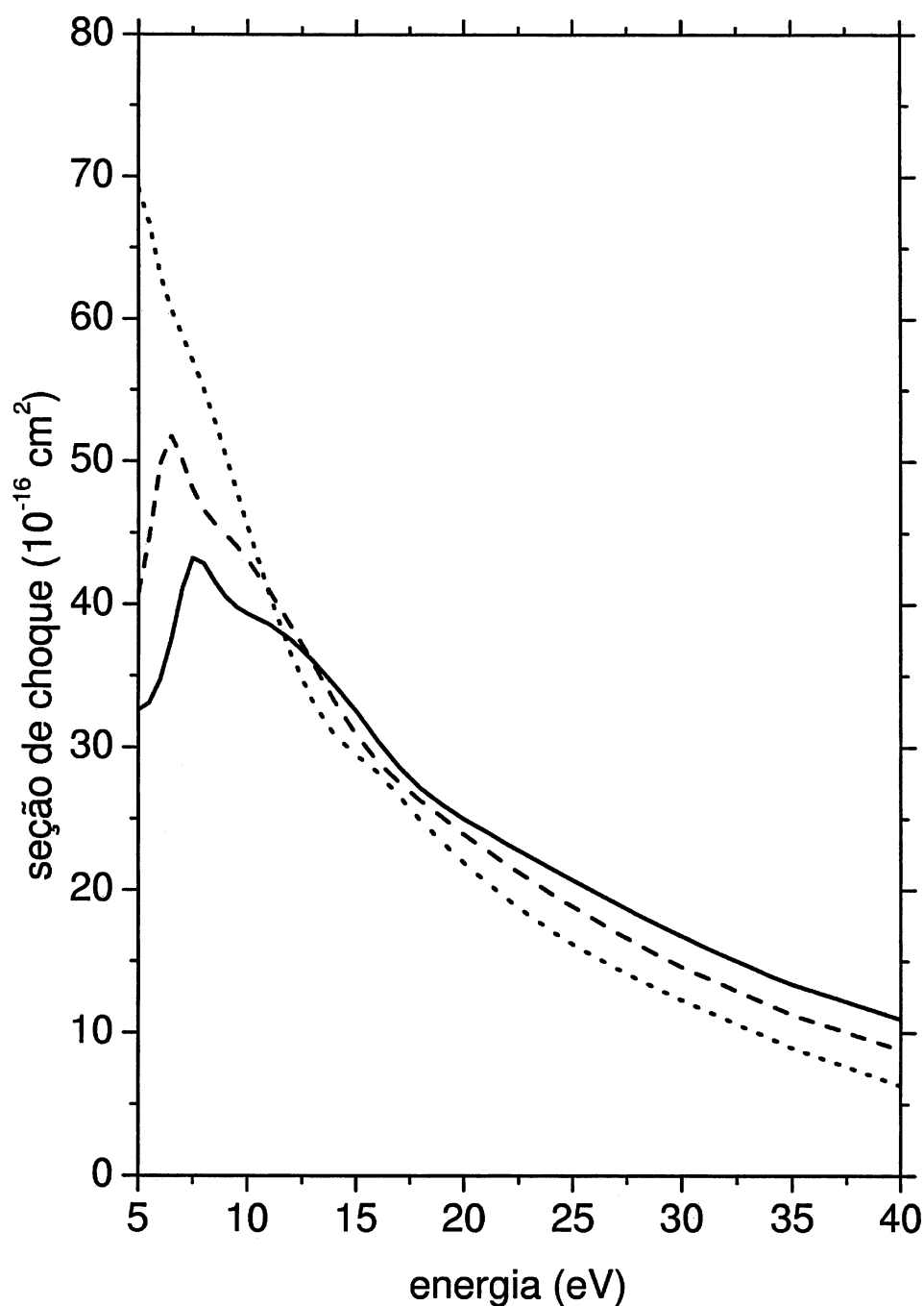


Figura 6.3: Comparação entre as moléculas SnCl_4 , SnBr_4 e SnI_4 para a seção de choque de transferência de momento para colisão elástica elétron- SnY_4 ($Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). SnCl_4 : Geometria experimental otimizada. SnBr_4 e SnI_4 : Geometria otimizada com pseudopotenciais SBKJC. Linha cheia: SnCl_4 ; Linha tracejada: SnBr_4 ; Linha pontilhada: SnI_4 .

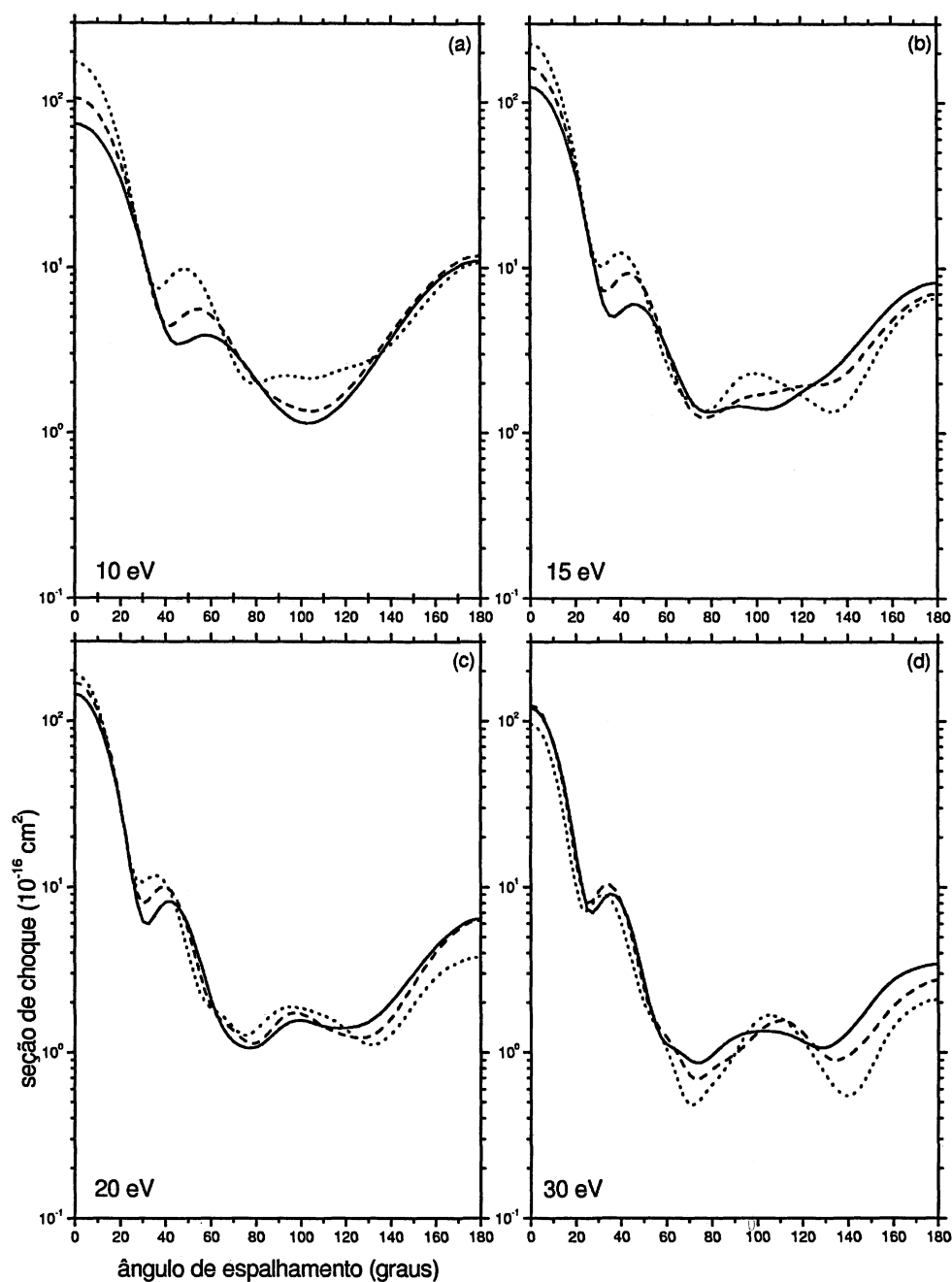


Figura 6.4: Seções de choque diferencial para colisão elástica elétron- SnY_4 ($Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) para as energias de impacto do elétron de 10 eV (a), 15 eV (b), 20 eV (c) e 30 eV (d). Linha cheia: SnCl_4 ; Linha pontilhada: SnBr_4 ; Linha tracejada: SnI_4 .

Cada gráfico nesta figura apresenta seções de choque para o átomo X fixo e para átomos Y diferentes, no geral eles diferem em magnitude, mas apresentam, para o mesmo átomo Y, o mesmo padrão. De 5 eV até próximo a 23 eV, a magnitude das seções de choque tem a seguinte relação: $\sigma_{\text{XI}_4} > \sigma_{\text{XBr}_4} > \sigma_{\text{XCl}_4}$. Neste intervalo de energia a magnitude das seções de choque seguem o tamanho dos átomos periférico e o tamanho das moléculas representado pelos comprimentos de ligação. Para energias acima de 23 eV existe cruzamento entre as curvas e para energias também acima de 23 eV a ordem destas seções de choque é invertida: $\sigma_{\text{XCl}_4} > \sigma_{\text{XBr}_4} > \sigma_{\text{XI}_4}$.

Exceto para as moléculas CY_4 , outro comportamento comum a estes tetrahalogenados é que suas seções de choque apresentam um pico próximo a 5 eV. Este comportamento já foi visto nas seções de choque para tetrahalogenados a base de Boro, Alumínio e Gálio [60]. Para analisar os padrões observados na figura 6.5, obtivemos as decomposições das SCI por simetrias para as moléculas de XY_4 de acordo com o grupo T_d . Estes resultados são apresentados nas figuras 6.6 e 6.7. Para CCl_4 e SiY_4 (figura 6.6) mostramos os resultados de cálculos prévios obtidos nas referências [9, 10]. As seções de choque para CCl_4 e SiY_4 não correspondem as seções de choque integrais mostradas na figura 6.5. De fato, as estruturas finas que aparecem nas seções de choque da representação T_2 da figura 6.6 para as moléculas de CCl_4 (gráfico a), SiCl_4 (gráfico d) e SiBr_4 (gráfico e) são espúrias e foram discutidas nas referências [9, 10] com sendo devido a dependência linear das funções de base.

Das figuras 6.6 e 6.7 podemos inferir que as seções de choque para uma dada simetria do grupo T_d apresenta o mesmo comportamento de subidas e descidas para todas as moléculas de XY_4 estudadas. As seções de choque para a representação A_1 decrescem e têm a menor magnitude entre todas as representações dentro do intervalo de energia considerado (principalmente acima de 10 eV). Os picos e vales visto nas seções de choque integral na figura 6.5 agora podem ser atribuídos às representações E, T_1 e T_2 . As seções de choque para a representação E apresentam um pico entre as energias de 5 eV e 10 eV. Na figura 6.7, para o SnI_4 , o pico está posicionado em 5 eV e para a representação T_1 , as seções de choque apresentam um pico bem pronunciado.

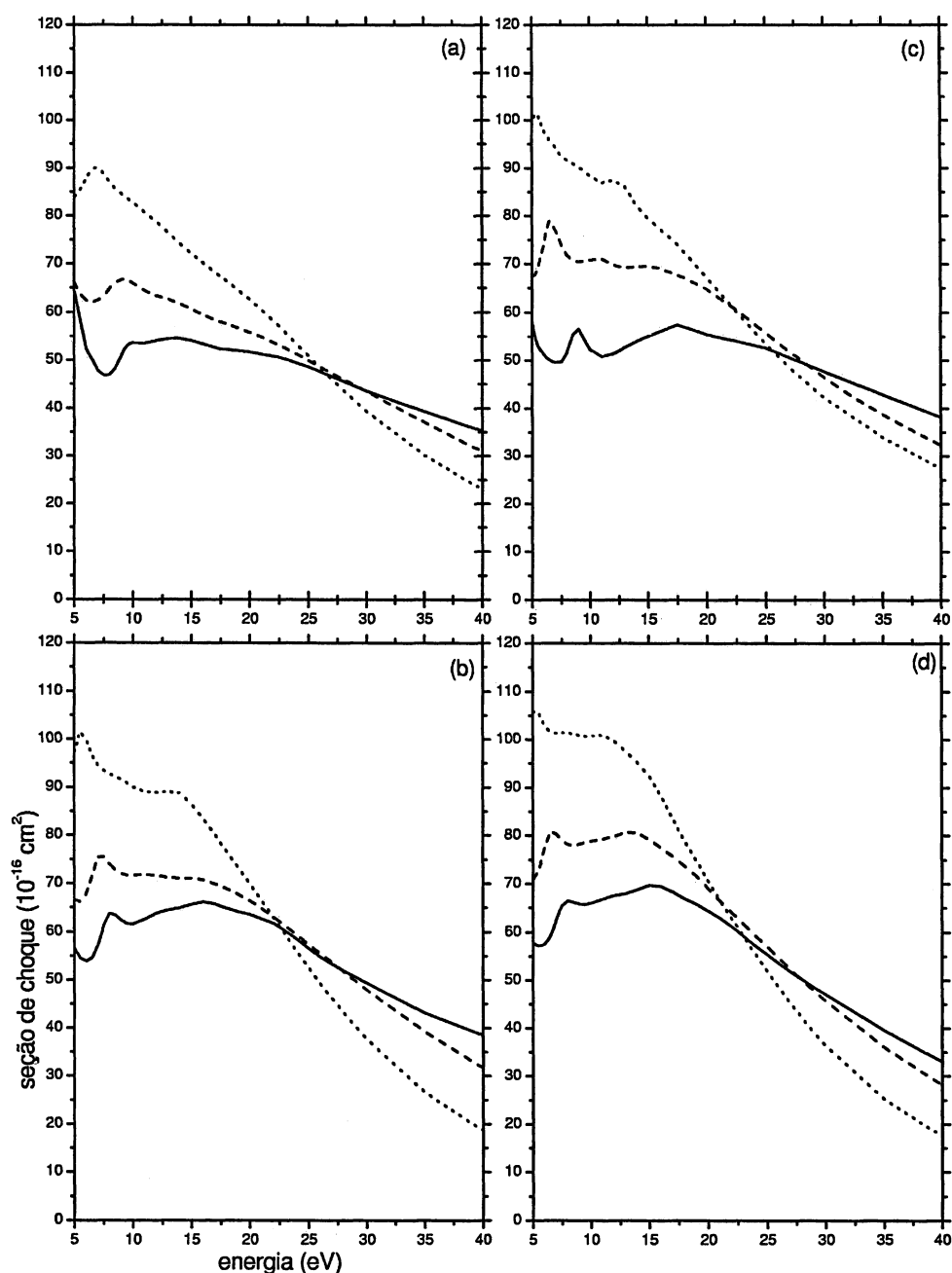


Figura 6.5: Seção de choque integral para colisão elástica do elétron sobre as moléculas XY_4 ($X = \text{C, Si, Ge, Sn}$; $Y = \text{Cl, Br, I}$) - Átomo X fixo. Gráfico (a): Linha cheia: CCl_4 ; Linha tracejada: CBr_4 ; Linha pontilhada: Cl_4 . Gráfico (b): Linha cheia: GeCl_4 ; Linha tracejada: GeBr_4 ; Linha pontilhada: GeI_4 . Gráfico (c): Linha cheia: SiCl_4 ; Linha tracejada: SiBr_4 ; Linha pontilhada: SiI_4 . Gráfico (d): Linha cheia: SnCl_4 ; Linha tracejada: SnBr_4 ; Linha pontilhada: SnI_4 . Picos de ressonância próximos a 7,5 eV.

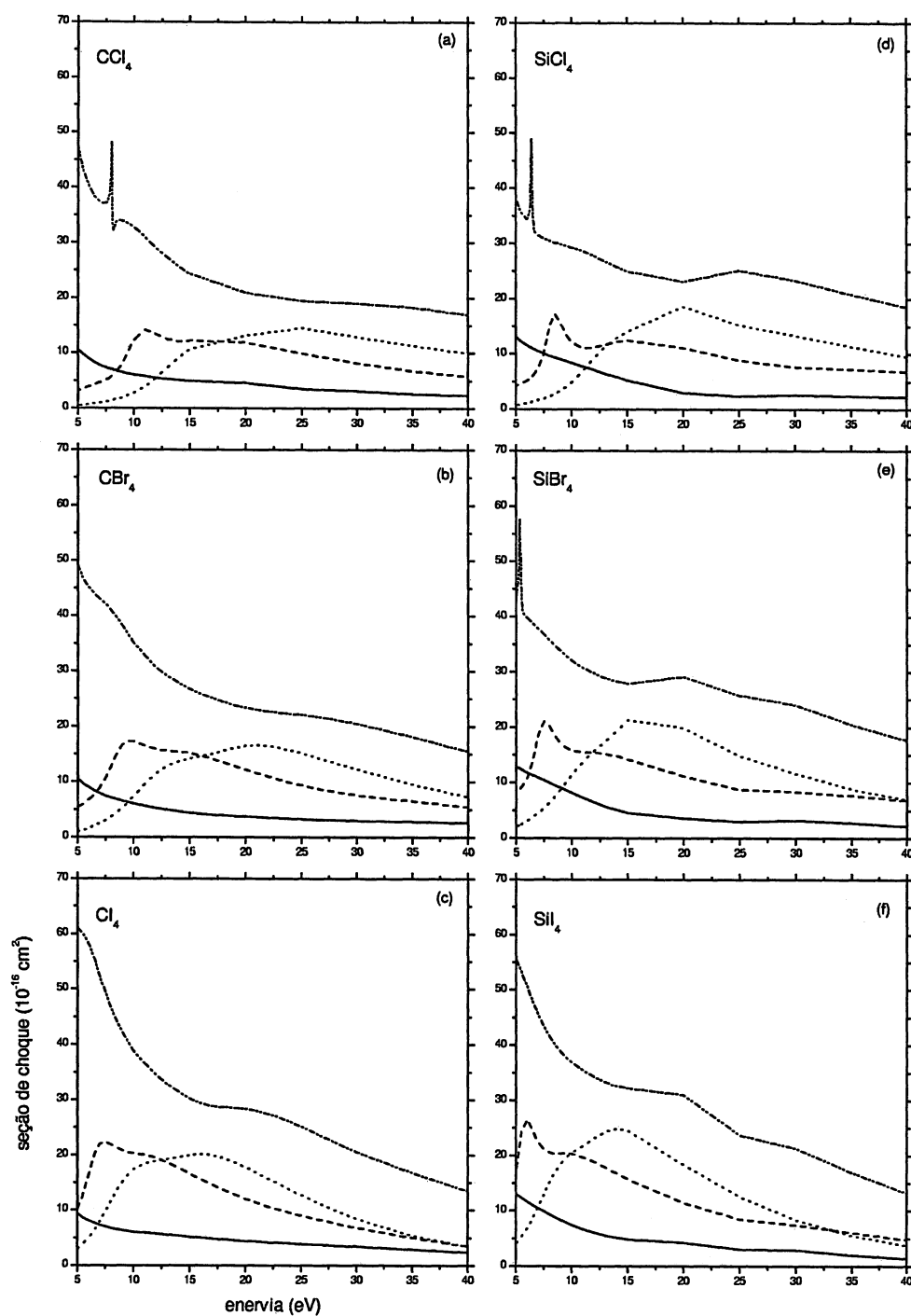


Figura 6.6: Decomposição por simetrias A_1 , E , T_1 e T_2 das seções de choque integral do grupo T_d para a colisão elástica elétron- CY_4 - gráficos (a), (b) e (c) - e para a colisão elástica elétron- SiY_4 ($Y = Cl, Br, I$) - gráficos (d), (e) e (f). Linha cheia: simetria A_1 ; Linha tracejada: simetria E ; Linha pontilhada: simetria T_1 ; Linha traço-ponto-ponto: simetria T_2 .

Finalmente, para todas as moléculas XY_4 , a representação T_2 das seções de choque decrescem até 20 eV, apresentam uma subida (exceto para CCl_4 , CBr_4 e $SiCl_4$) e volta a decrescer. Entre todas as representações, T_2 apresenta a seção de choque de maior magnitude.

Nas figuras 6.8 até 6.10 e na figura 6.4, apresentamos as seções de choque diferencial (SCD) para estas moléculas nas energias de 10, 15, 20 e 30 eV. Novamente, fixamos os átomos X e mudamos os átomos Y. As SCD mostradas nestas figuras apresentam o mesmo número de máximos e mínimos, os quais estão localizados nos mesmos ângulos de espalhamento. Como consequência do acoplamento de altos momentos angulares, a amplitude de espalhamento (e consequentemente a SCD) mostra um comportamento oscilatório, que ocorre devido a dependência destas amplitudes de espalhamento por polinômios de Legendre e que por sua vez dependem dos momentos angulares.

Na figura 6.11 apresentamos novamente as seções de choque integral para XY_4 ($X = C, Si, Ge, Sn$; $Y = Cl, Br, I$), mas agora fixamos o átomo Y e mudamos os átomos X. Esta comparação mostra que as seções de choque integral apresentam a mesma forma. Por exemplo, se olharmos para o gráfico (a) da figura 6.11 (XCl_4 , $X = C, Si, Ge, Sn$), todas as seções de choque apresentam um ascendência em torno de 7,5 eV e então decrescem - a molécula CCl_4 está em torno de 10 eV. Este comportamento do deslocamento de pico também é visto nos demais gráficos da figura 6.11 para as moléculas que possuem o carbono (C). O pico está deslocado para 10 eV no CBr_4 (gráfico b) e em torno de 5 eV para o Cl_4 (gráfico c).

Ainda na figura 6.11 outro detalhe é que a mudança no átomo X incrementa a seção de choque de uma pequena quantidade. A mudança no átomo Y muda a seção de choque mais do que a mudança no átomo X. As figuras 6.12 até 6.14 mostram a seções de choque diferencial (SCD) para XCl_4 , XBr_4 e XI_4 .

Os mesmos padrões de oscilação para as SCD vistos nas figuras 6.8 até 6.10 e figura 6.4 são também vistos nos gráficos 6.12 até 6.14.

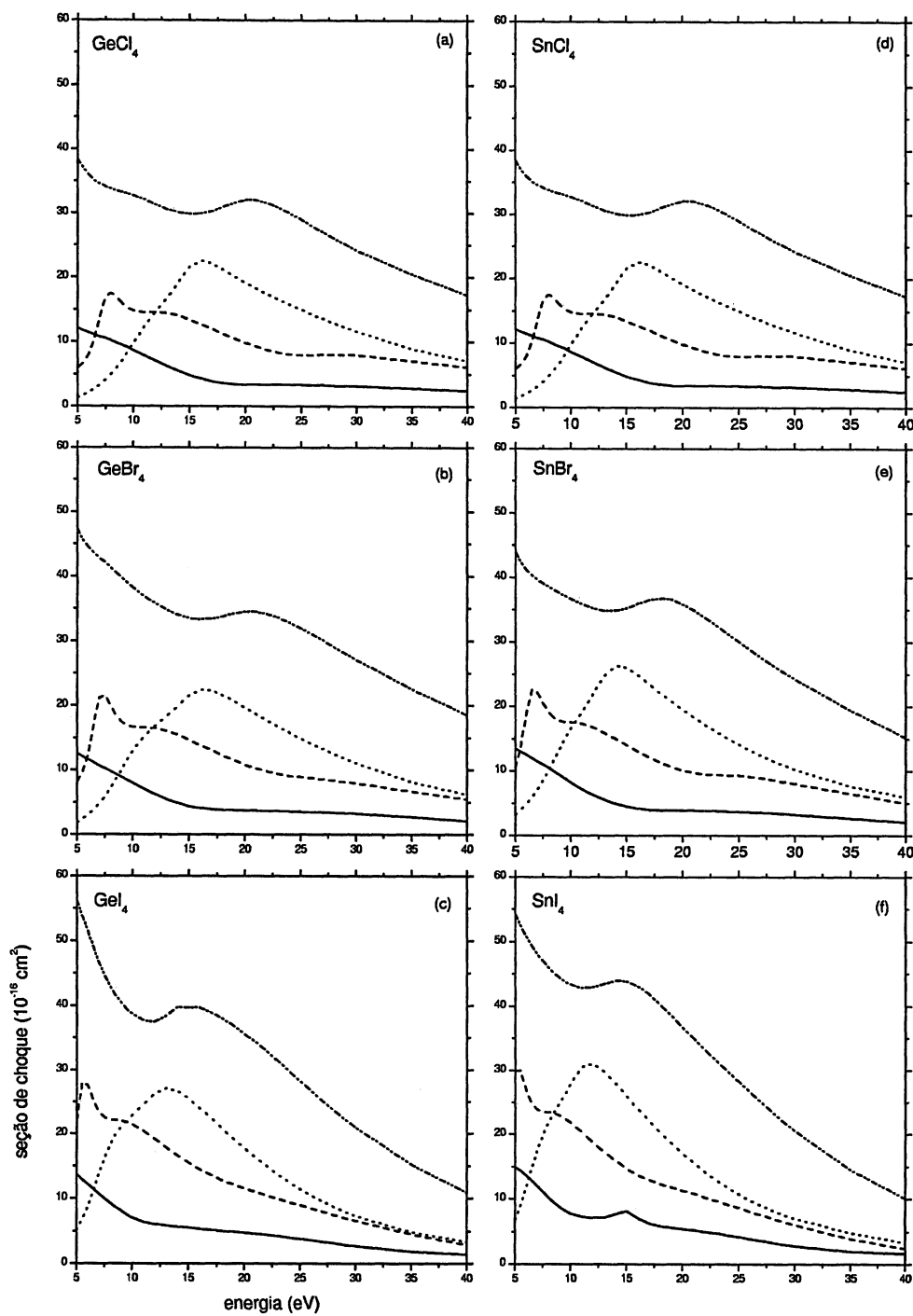


Figura 6.7: Decomposição por simetrias A_1 , E , T_1 e T_2 das seções de choque integral do grupo T_d para a colisão elástica elétron- GeY_4 - gráficos (a), (b) e (c) - e para a colisão elástica elétron- SnY_4 ($Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) - gráficos (d), (e) e (f). Linha cheia: simetria A_1 ; Linha tracejada: simetria E ; Linha pontilhada: simetria T_1 ; Linha traço-ponto-ponto: simetria T_2 .

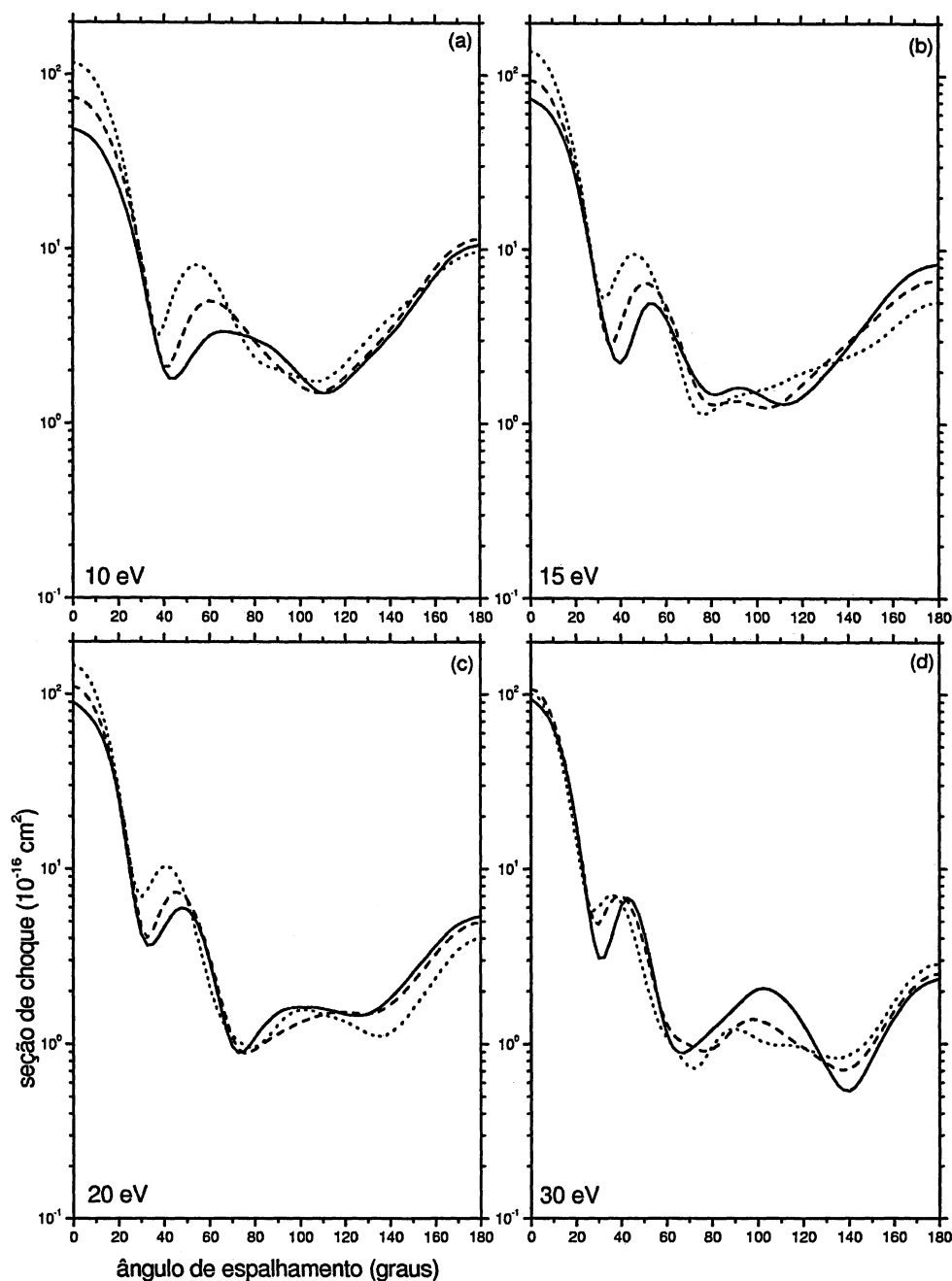


Figura 6.8: Seções de choque diferencial para colisão elástica elétron-CY₄ (Y = Cl, Br, I) para as energias de impacto do elétron de 10 eV (a), 15 eV (b), 20 eV (c) e 30 eV (d). Linha cheia: CCl₄; Linha pontilhada: CBr₄; Linha tracejada: Cl₄.

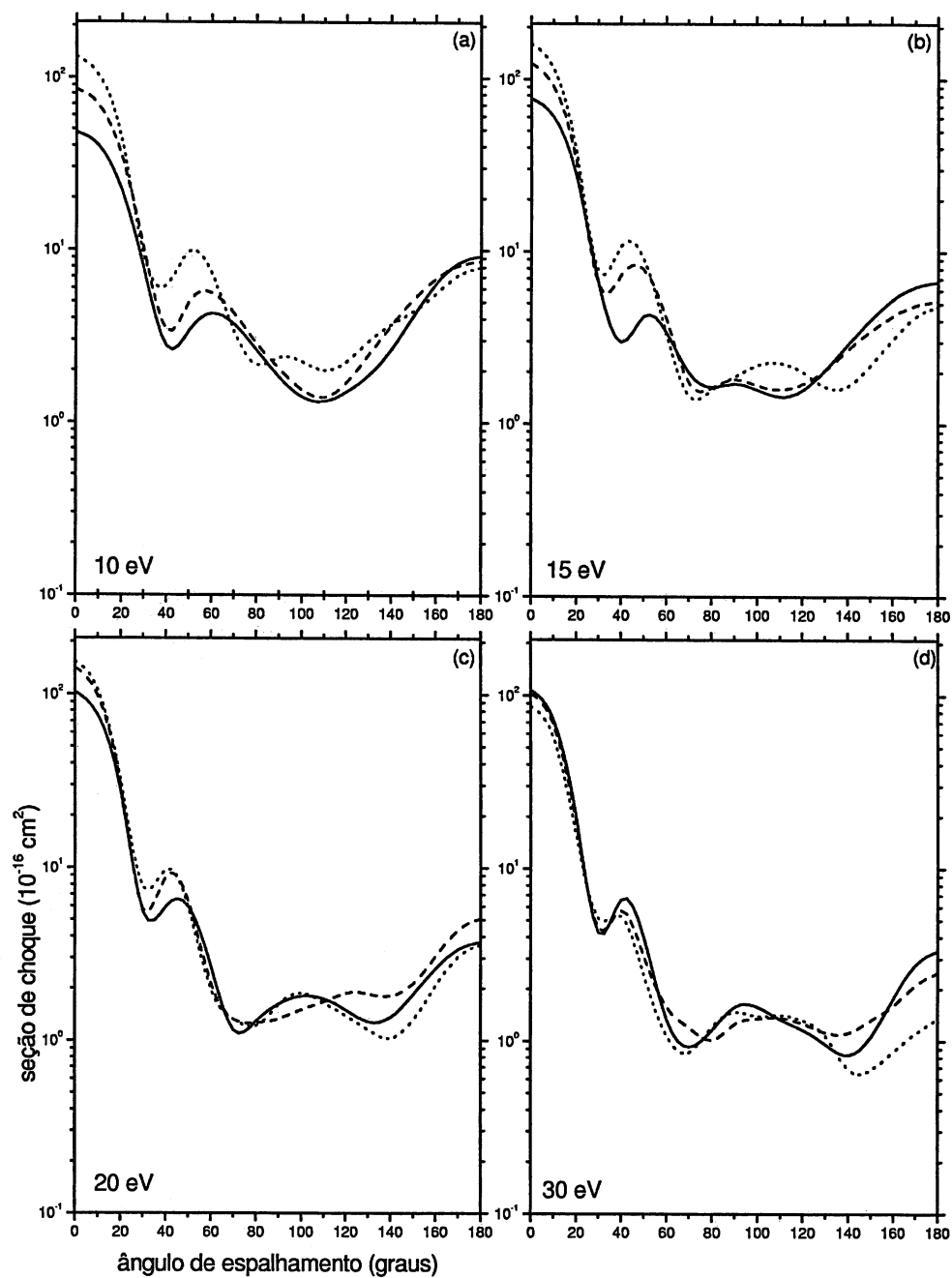


Figura 6.9: Seções de choque diferencial para colisão elástica elétron- SiY_4 ($Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) para as energias de impacto do elétron de 10 eV (a), 15 eV (b), 20 eV (c) e 30 eV (d). Linha cheia: SiCl_4 ; Linha pontilhada: SiBr_4 ; Linha tracejada: SiI_4 .

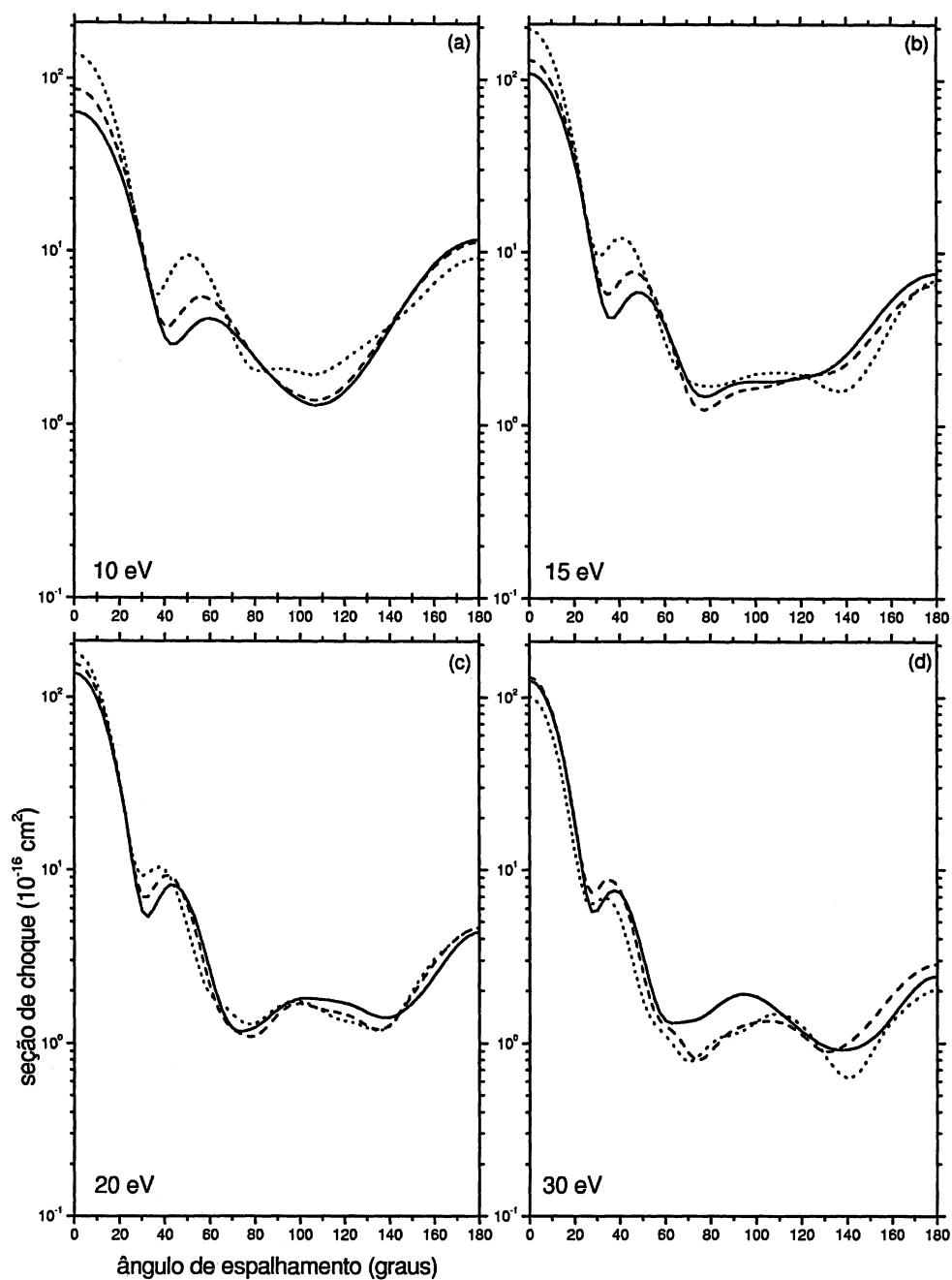


Figura 6.10: Seções de choque diferencial para colisão elástica elétron- GeY_4 ($Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) para as energias de impacto do elétron de 10 eV (a), 15 eV (b), 20 eV (c) e 30 eV (d). Linha cheia: GeCl_4 ; Linha pontilhada: GeBr_4 ; Linha tracejada: GeI_4 .

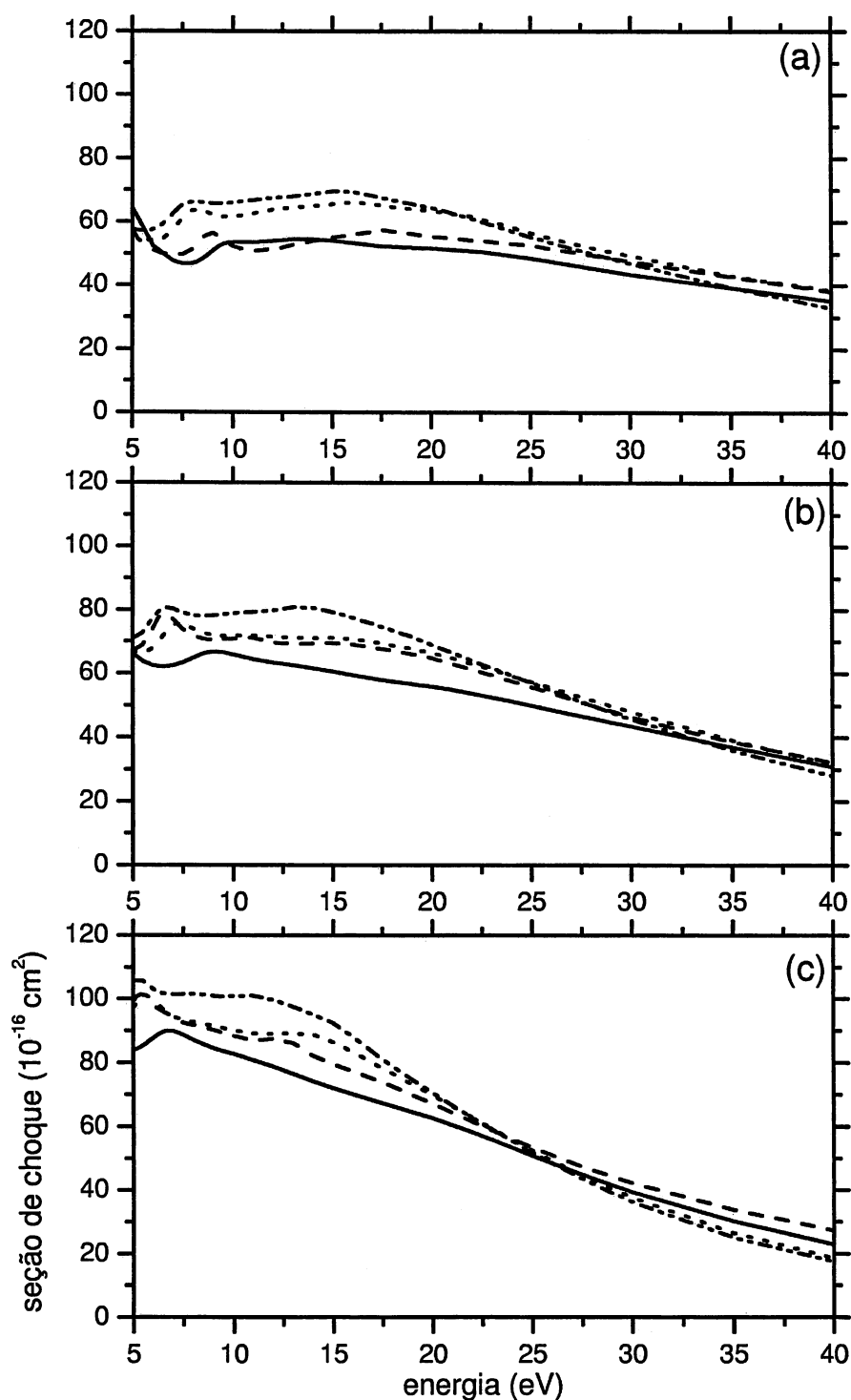


Figura 6.11: Seção de choque integral para colisão elástica elétron-XY₄ (X = C, Si, Ge, Sn; Y = Cl, Br, I) - Átomo Y fixo. Gráfico (a): Linha cheia: CCl₄; Linha tracejada: SiCl₄; Linha pontilhada: GeCl₄; Linha traço-ponto-ponto: SnCl₄. Gráfico (b): Linha cheia: CBr₄; Linha tracejada: SiBr₄; Linha pontilhada: GeBr₄; Linha traço-ponto-ponto: SnBr₄. Gráfico (c): Linha cheia: CI₄; Linha tracejada: SiI₄; Linha pontilhada: GeI₄; Linha traço-ponto-ponto: SnI₄.

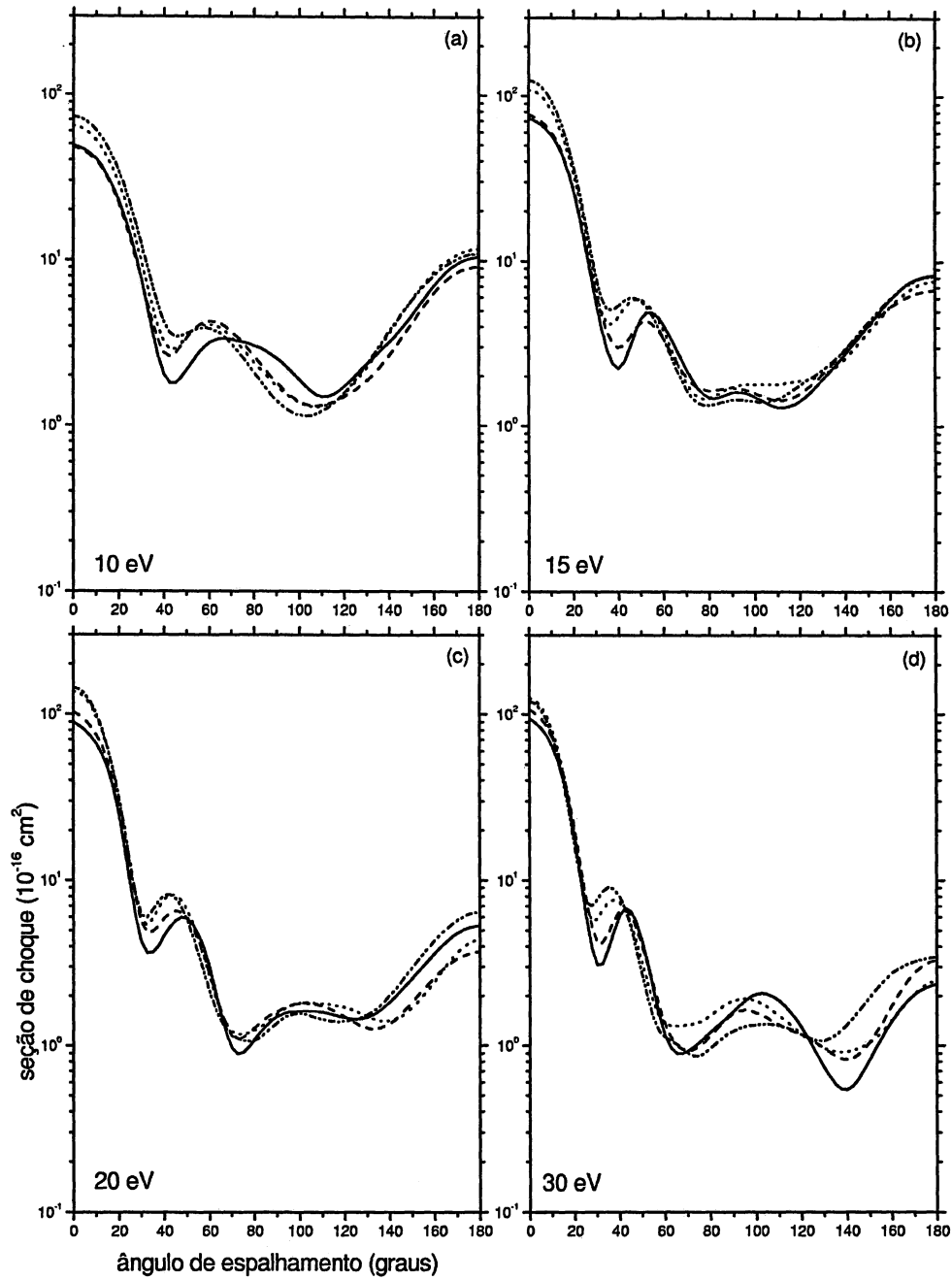


Figura 6.12: Seções de choque diferencial para colisão elástica elétron- XCl_4 ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) para as energias de impacto do elétron de 10 eV (a), 15 eV (b), 20 eV (c) e 30 eV (d). Linha cheia: CCl_4 ; Linha tracejada: SiCl_4 ; Linha pontilhada: GeCl_4 ; Linha traço-ponto-ponto: SnCl_4 .

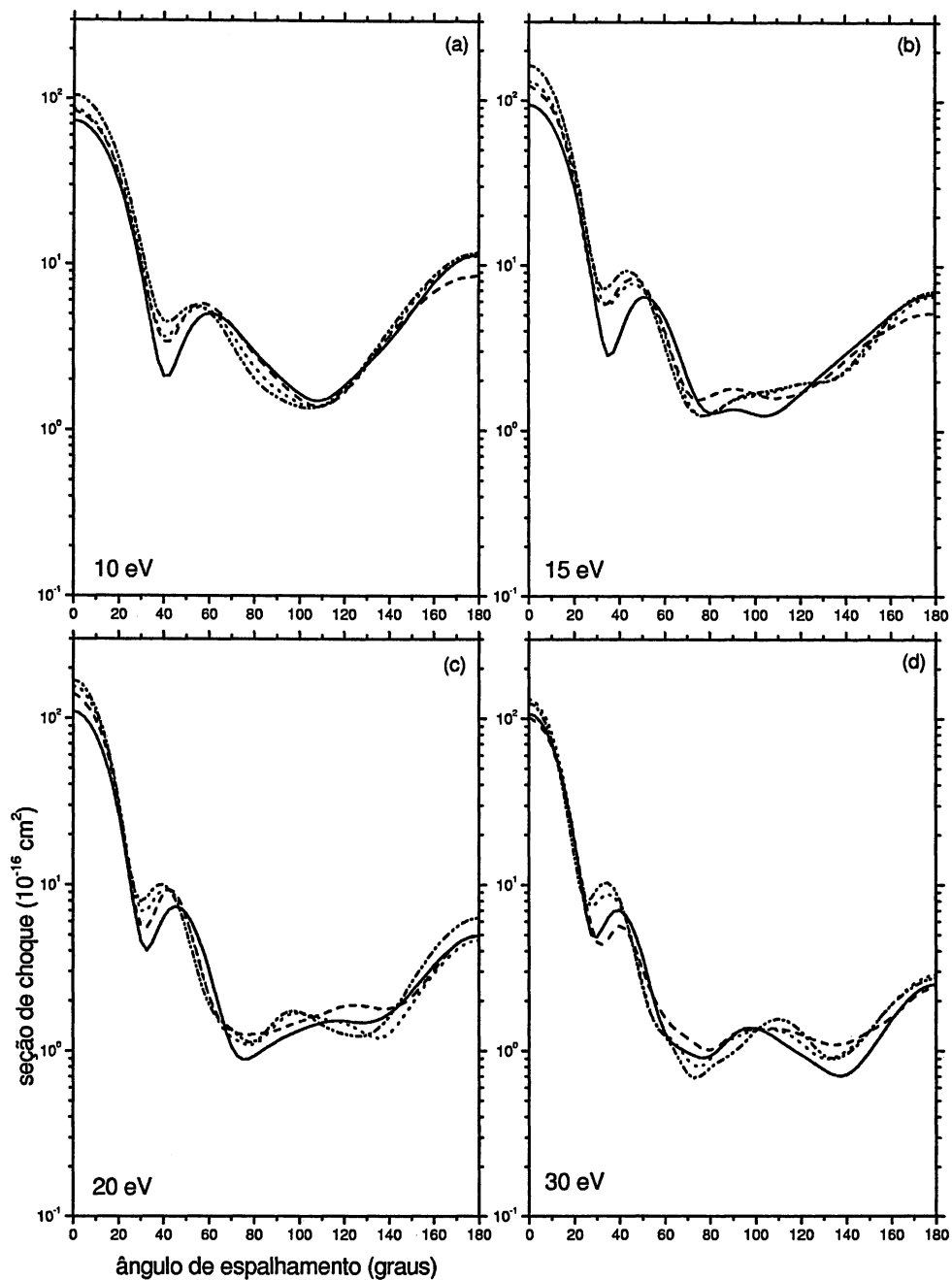


Figura 6.13: Seções de choque diferencial para colisão elástica elétron-XBr₄ (X = C, Si, Ge, Sn) para as energias de impacto do elétron de 10 eV (a), 15 eV (b), 20 eV (c) e 30 eV (d). Linha cheia: CBr₄; Linha tracejada: SiBr₄; Linha pontilhada: GeBr₄; Linha traço-ponto-ponto: SnBr₄.

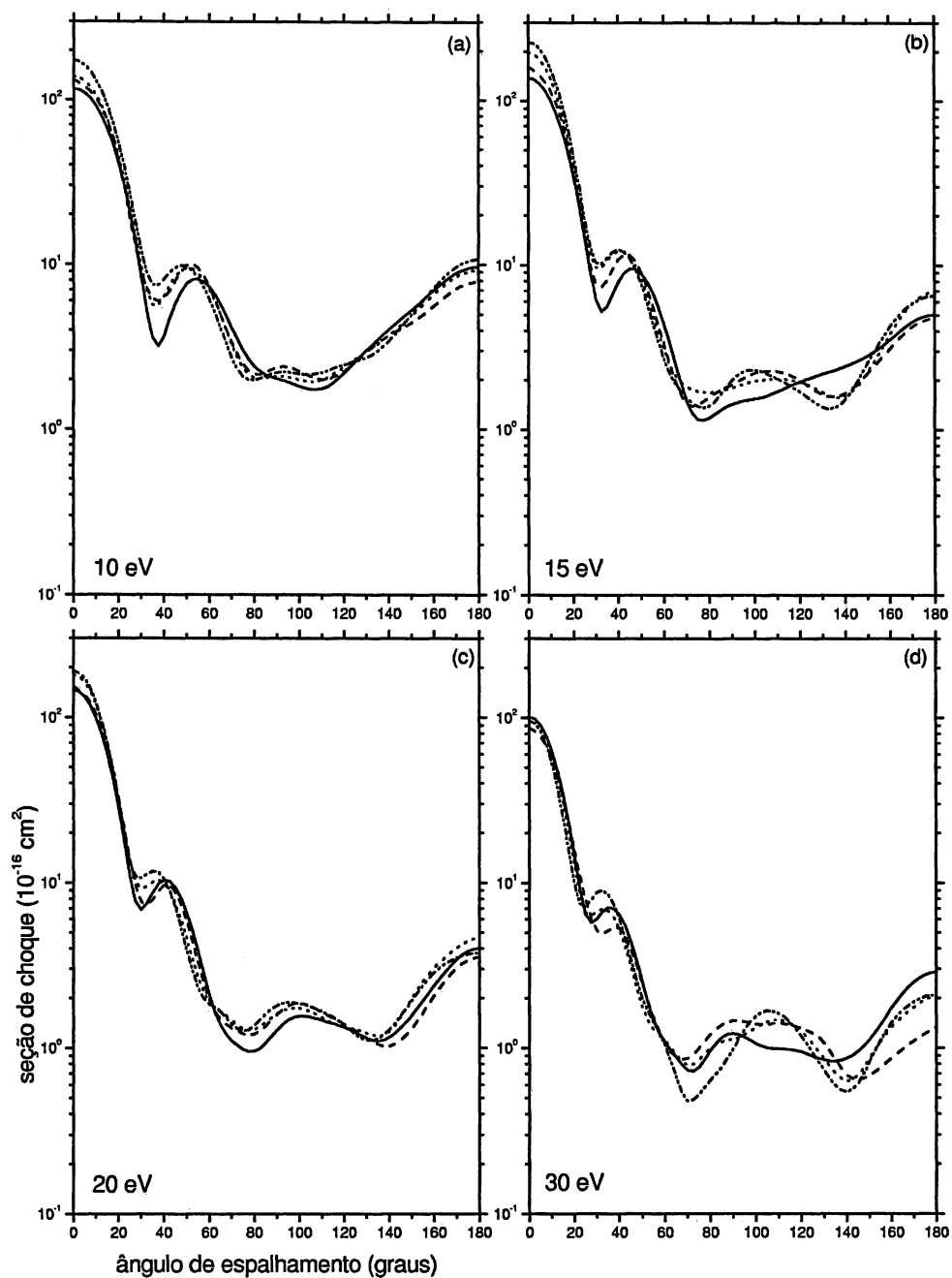


Figura 6.14: Seções de choque diferencial para colisão elástica elétron- XI_4 ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) para as energias de impacto do elétron de 10 eV (a), 15 eV (b), 20 eV (c) e 30 eV (d). Linha cheia: ClI_4 ; Linha tracejada: SiI_4 ; Linha pontilhada: GeI_4 ; Linha traço-ponto-ponto: SnI_4 .

6.3 Sumário

No presente capítulo apresentamos os resultados dos cálculos das seções de choque para espalhamentos de moléculas tetrahalogenadas compostas por Carbono, Silício, Germânio e Estanho. Apresentamos o estudo comparativo de nossos cálculos para a seção de choque integral das moléculas de SnY_4 ($\text{Y}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Usamos o valor experimental no comprimento da ligação $\text{Sn}-\text{Cl}$ para o SnCl_4 e os comprimentos de ligação otimizados com os pseudopotenciais SBKJC para o $\text{Sn}-\text{Br}$ (SnBr_4) e $\text{Sn}-\text{I}$ (SnI_4). Estes nossos resultados foram usados no estudo comparativo das seções de choque integral e diferencial para as moléculas XY_4 ($\text{X}=\text{C}, \text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}$; $\text{Y}=\text{Br}, \text{I}, \text{Cl}$).

Encontramos que todas as seções de choque integral diferem em magnitude mas apresentam o mesmo padrão. Através da decomposição por simetrias da seção de choque integral de acordo com o grupo T_d , encontramos que a seção de choque integral, para uma dada representação deste grupo, apresenta o mesmo padrão para todas as moléculas XY_4 em estudo. Também encontramos similitudes nas seções de choque diferencial para estas moléculas em 10, 15, 20 e 30 eV.

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas Futuras

O presente trabalho apresentou os resultados dos cálculos relativos ao espalhamento de elétrons por moléculas de NF_3 com e sem a inclusão dos efeitos de polarização. Observamos que a inclusão dos efeitos de polarização sobre as simetrias A_1 e a duplamente degenerada E (E_x e E_y) mudou a posição dos picos das ressonâncias para valores mais concordantes com as medidas experimentais. A simetria A_1 sofreu modificação na posição da ressonância mas o seu deslocamento não foi equivalente a modificação da posição do pico como na simetria E e isto produziu uma corcova, como podemos observar no gráfico (b) da SCI da figura 5.13. Ainda não temos explicação porque a simetria A_1 não está na posição correta.

Em acordo com a análise feita por Boesten *et al.* [1] obtivemos uma ressonância de forma de dissociação bem pronunciada para a simetria E do NF_3 . Conseguimos prever, desta forma, para qual simetria esta quebra ocorre para que se dê a formação dos íons predominantes F^- . Como próximo passo, melhoraremos o efeito de polarização para o NF_3 incrementando a quadratura numérica. Desta forma esperamos que a posição do pico da ressonância (posição e intensidade) de todas as simetrias se ajuste melhor com os dados experimentais de Boesten *et al.*. Acreditamos que o método SMC com pseudopotenciais, aqui empregado, apresenta bons resultados quando comparado ao método de Kohn usado por Rescigno [2] e com os resultados

experimentais de Boesten *et al.* [1].

As seções de choque diferencial, integral e de transferência de momento para as moléculas de SnY_4 ($\text{Y}=\text{Br}, \text{I}, \text{Cl}$) foram apresentadas pela primeira vez. Nossos resultados para as seções de choque integral e diferencial para as moléculas de SnY_4 apresentam conformidade com os padrões de curvas já obtidos na literatura para as moléculas de XY_4 ($\text{X}=\text{C}, \text{Ge}, \text{Si}; \text{Y}=\text{Br}, \text{I}, \text{Cl}$). O que nos motiva a continuar trabalhando no estudo das moléculas SnY_4 para melhorar o cálculo das seções de choque. Como forma de propiciar mais informações para estas SnY_4 estamos realizando um estudo das energias de ionização e afinidade eletrônica no processo de fragmentação para as condições de plasmas frios (abaixo de 50 eV). Desta forma poderemos comparar com os dados da literatura para como se dá, e se ocorrem, a formação dos íons SnY_4^+ , SnY_3^+ , SnY_2^+ , SnY^+ , Sn^+ , SnY_4^- , SnY_3^- , SnY_2^- , SnY^- , Sn^- , Y^- , Y_2^- , Y^+ e Y_2^+ . A formação dos estados estáveis (ou não estáveis) SnY_3 , SnY_2 , SnY , I_3 ou I_2 , que também são resultados da quebra da molécula SnY_4 no processo de espalhamento e^- - SnY_4 , será analisado.

Bibliografia

- [1] L. Boesten, Y. Tachibana, Y. Nakano, T. Shinohara, H. Tanaka e M. A. Dillon, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., **29**, 5475 (1996).
- [2] T. N. Rescigno, Phys. Rev. A, **52**, 329 (1995).
- [3] N. F. Lane, Rev. Mod. Phys., **52**, 29 (1980); K. Takatsuka e V. McKoy, Phys. Rev. A, **23**, 2352 (1981).
- [4] C. Winstead e V. McKoy, Adv. At., Mol., Opt. Phys., **43**, 111 (2000).
- [5] K. Takatsuka e V. McKoy, Phys. Rev. A, **30**, 1734 (1984).
- [6] K. Takatsuka e V. McKoy, Phys. Rev. A, **24**, 1812 (1981).
- [7] G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schlüter, Phys. Rev. B, **26**, 4199 (1982).
- [8] S. M. S. Costa e M. H. F. Bettega, Eur. Phys. J. D, **3**, 67 (1998); Alexandra *et al.*, Phys. Rev. A, **54**, 6 (1996); M.H. F. Bettega *et. al.*, J. Chem. Phys. **103**, 24 (1995).
- [9] A. P. P. Natalense, M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, e M. A. P. Lima, Phys. Rev. A, **52**, R1 (1995).
- [10] M. T. do N. Varella, A. P. P. Natalense, M. H. F. Bettega, e M. A. P. Lima, Phys. Rev. A, **60**, 3684 (1999).
- [11] D. L. Azevedo, M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, e M. A. P. Lima, J. Phys. B, **33**, 5467 (2000).

- [12] C. J. Joachain, *Quantum Collision Theory*, Elsevier Science Publishers, 1975.
- [13] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics (Revised Edition)*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., (1995).
- [14] C. Cohen-Tannoudji, Bernard Diu e Frack Laloë, *Quantum Mechanics*, John Wiley & Sons, (1997).
- [15] Ira N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall, Inc., (1991).
- [16] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications Inc., (1982).
- [17] B. A. Lippmann e J. Schwinger, *Phys. Rev. A*, **79**, 469, (1950).
- [18] B. I. Schneider e T. N. Rescigno, *Phys. Rev. A*, **37**, 3749 (1988); A. W. Fliflet e V. McKoy, *Phys. Rev. A*, **18**, 2107 (1978).
- [19] P. G. Burke, I. Mackey e I. Shimamura, *J. Phys. B*, **10**, 2497 (1977); T. Beyer, B. M. Nestmann e S. D. Peyerimho, *Chem. Phys.*, **255**, 1 (2000); C. J. Noble e P. G. Burke, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 2011 (1992).
- [20] J. Horáček e T. Sasakawa, *Phys. Rev. A*, **28**, 2151 (1983).
- [21] M. Cascella, R. Curik, F. A. Gianturco e N. Sanna, *J. Chem. Physics*, **114**, 1989 (2001); F. A. Gianturco e P. Paoletti, *Phys. Rev. A*, **55**, 3491 (1997).
- [22] M. A. P. Lima e V. McKoy, *Phys. Rev. A*, **38**, 501 (1988).
- [23] S. Geltman, *Topics in Atomic Collision Theory*, Academic, New York, (1969), p. 99.
- [24] A. P. P. Natalense, *Tese de Doutorado*, Unicamp (1997), Capítulo 3.
- [25] M. A. P. Lima, L. M. Brescansin, A. J. R. da Silva, C. Winstead e V. McKoy, *Phys. Rev. A*, **41**, 327 (1990).

- [26] P. J. Hay e W. R. Wadt, J. Chem. Phys. **82**, 270 (1985); W. R. Wadt e P. J. Hay, J. Chem. Phys. **82**, 284 (1985); P. J. Hay e W. R. Wadt, J. Chem. Phys. **82**, 299 (1985).
- [27] W. C. Topp e J. J. Hopfield, Phys. Rev. B, **7**, 1295 (1973).
- [28] D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang, Phys. Rev. Lett., **43**, 1494 (1979).
- [29] M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira e M. A. P. Lima, Phys. Rev. A, **47**, 1111 (1993).
- [30] M. H. F. Bettega, *Tese de Doutorado*, Unicamp (1993).
- [31] Notas do prof. Márcio H. F. Bettega.
- [32] Marco A. P. Lima, T. L. Gibson, K. Takatsuka, e V. McKoy, Phys. Rev. A, **30** 1741 (1984).
- [33] Q. Sun, C. Winstead, V. McKoy, J. S. E. Germano e M. A. P. Lima, Phys. Rev. A, **46**, 2462 (1992).
- [34] Por exemplo: L. Pruette, S. Karecki, R. Chatterjee, R. Reif, T. Sparks, V. Vartanian, J. Vac. Sci. Technol. A **18**, 2749 (2000); J. R. LaRoche, F. Ren, R. Lothian, J. Hong, S. J. Pearton, E. Lambers, C. H. Hsu, C. S. Wu, M. Hoppe, J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 283 (2000); B. E. E. Kastenmeier, G. S. Oehrlein, J. G. Langan, W. R. Entley, J. Vac. Sci. Technol. A **18**, 2102 (2000); A. Jenichen, Surf. Sci. **331-333**, 1503 (1995). G. Bruno, P. Capezzuto, G. Cicala, P. Manodoro, J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 690 (1994).
- [35] T. W. Little, F. S. Ohuchi, Surf. Sci. **445**, 235 (2000); A. Endou, T. W. Little, A. Yamada, K. Teraishi, M. Kubo, S. S. C. Ammal, A. Miyamoto, M. Kitajima, F. S. Ohuchi, Surf. Sci. **445**, 243 (2000).
- [36] J. M. Veilleux, M. S. El-Genk, E. P. Chamberlin, C. Munson e J. FitzPatrick, J. Nucl. Mat., **277**, 315 (2000).

- [37] H. Deutsch, K. Becker, S. Matt e T. D. Märk, *Int. J. Mass Spectrom.*, **197**, 37 (2000).
- [38] P. W. Harland, J. L. Franklin, *J. Chem. Phys.*, **61**, 1621 (1974).
- [39] D. Nandi, S.A. Rangwala, S.V.K. Kumar e E. Krishnakumar, *Int. J. Mass Spectrom.*, **205**, 111 (2001).
- [40] M. Aschi, F. Grandinetti, *J. Mol. Struct. (TEOCHEM)*, **497**, 205 (2000).
- [41] M. H. F. Bettega, A. P. P. Natalense, M. A. P. Lima e L. G. Ferreira, *Int. J. Quantum Chem.*, **60**, 821 (1996).
- [42] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, D. R. Lide Editor in Chief, 73rd ed.
- [43] C. Winstead, V. McKoy, *Phys. Rev. A* **57**, 3589 (1998).
- [44] M. T. N. Varella, M. H. F. Bettega, A. J. R. da Silva e M. A. P. Lima, *J. Chem. Phys.*, **110**, 2452 (1999).
- [45] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis e J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347 (1993).
- [46] B. I. Schneider e L. A. Collins, *Phys. Rev. A*, **30**, 95 (1984).
- [47] W. J. Stevens, H. Basch e M. Krauss, *J. Chem. Phys.* **81**, 6026 (1984); W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch e P. G. Jasien, *Can. J. Chem.* **70**, 612 (1992); T. R. Cundari e W. J. Stevens, *J. Chem. Phys.* **98**, 5555 (1993).
- [48] Cz. Szmytkowski, A. M. Krzysztofowicz, P. Janicki e L. Rosenthal, *Chem. Phys. Lett.*, **199**, 191 (1992).
- [49] R. K. Jones, *J. Chem. Phys.*, **84**, 813 (1986).
- [50] Hai-Xing Wan, J. H. Moore e J. A. Tossel, *J. Chem. Phys.*, **91**, 7340 (1989).

- [51] A. Hamada, e O. Sueoka, *Appl. Surf. Sci.*, **85**, 64 (1995).
- [52] P. Mozejko, G. Kasperski, Cz. Szmytkowski, A. Zecca, G.P. Karwasz, L. Del Longo e R.S. Brusa, *Eur. Phys. J. D*, **6**, 481 (1999).
- [53] Cz. Szmytkowski, P. Mozejko e G. Kasperski, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **30**, 4364 (1997).
- [54] G. Garcia e F. Blanco, *Phys. Rev. A*, **62**, 044702 (2000).
- [55] J. A. Tossell e J. W. Davenport, *J. Chem. Phys.*, **80**, 813 (1984).
- [56] Y. Jiang, J. Sun e L. Wan, *Phys. Rev. A* **52**, 398 (1995).
- [57] R. Curik, F. A. Gianturco e N. Sanna, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **33**, 615 (2000).
- [58] K-S Kim, S-Y Yoon, W-J Lee e K. H. Kim, *Surf. Coat. Technol.* **138**, 229 (2001); T. Kololuoma e J. T. Rantala, *Electron. Lett.* **36**, 172 (2000); B. Orel, U. Lavrencicstangar, Z. Crnjakorel, P. Bukovec e M. Kosec, *J. Non-Cryst. Solids* **167** 272 (1994); D. W. Yan e B. J. Lang, *Thin Film Depos.* **42**, 919 (1991); J. M. Hossenlopp, F. J. Lamelas, K. Moddleton, J. A. Rzepiela, J. D. Schmidt e A. Zikvonic, *Appl. Organ. Chem.* **12**, 147 (1998).
- [59] K. Tateno e C. Amano, *J. Electron. Mat.* **28**, 63 (1999); S. Arakawa, M. Itoh e A. Kasukawa, *J. Crystal Growth* **221**, 183 (2000).
- [60] M. H. F. Bettega, R. F. da Costa, L. G. Ferreira e M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A*, **61**, 042703-1 (2000) não publicado.